CIRCULATE

Ausgegeben: 5. Januar 1950

BAND 114 SEPTEMBER 1949 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

MAR 9 '50

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Auerbach, R. (Neumünster in Holstein), Über die Oberflächenenergie (mit 2 Abb.) 145

Aus dem Cavendish Laboratory Cambridge (England)

Miller, A. R. (Cambridge), Die Zahl der Komplexionen einer Gesamtheit aus Molekülen verschiedener Größe und die Freie Energie und Entropie der Verdünnung hochmolekularer Lösungen (mit 7 Abb.) 149

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter-Pázmány-Universität in Budapest

László, Z. (Budapest), Verlauf der elektro-osmotischen Erscheinungen im Wechselfeld (mit 6 Abb.) 162

Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie Düsseldorf

v. Borries, B. (Düsseldorf), Ein magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System für das Elektronenmikroskop (mit 3 Abb.) 165

Molekül-Gitter im Elektronen-Mikroskop (mit 1 Abb.) . . 167

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.

Seddig, M. und **G. Haase** (Frankfurt a. M.), Experimentelle Untersuchungen zur kritischen Kondensationstemperatur (mit 3 Abb.) 169

Wissenschaftliche und technische Sammelberichte

Brass, K. (Prag, dzt. Lindau i. B.), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Teil II) . 174

Patent-Berichte

Waeser, B. (Kollmar), Kolloidchemisch interessante gemischt anorganisch-organische Verbindungen IV . . . 181

Tagungs-Berichte

Zahn, H. (Heidelberg), Bericht über die Tagung der Textilchemiker und -Koloristen in Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949 186

Berichtigungen

Peter, S. (Hannover), Zur Theorie der Strukturviskosität — Kolloid-Z. **114**, 44 (1949) 188

Bücherbesprechungen 188

Referate:

I. Grenzschichtforschung 190
II. Film- und Fadenforschung 191
III. Kolloidforschung 193
IV. Methoden, Apparate, Analyse 194
VI. Biochemie und Medizin 196
VII. Technische Kolloidforschung 197

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Brass, K. (dzt. Lindau i. B.), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Teil III).

Böhme, W. und A. Gädeke (Flensburg), Zum Gießen photographischer Emulsionen.

Hüttig, G. F. (Graz), Symposium über die Physik der Pulvermetallurgie.

Jost, W. (Marburg), Bericht über Hinshelwoods reaktionskinetische Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterienforschung.

Lauer, K. (Alexandria), O. Bezner und O. Dobberstein, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 10. Mitteilung: Über die Vorgänge beim Trocknen von Zellulosefasern.

— Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 11. Mitt.: Die Wirkung saurer Katalysatoren beim Trocknen von Zellulosefasern.

Manegold, E. (Höxter i. W.) und M. Härtel (Dresden-Coswig), Über Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme. Teil 1 u. 2.

Manegold, E. (Höxter i. W.), Die Bedeutung der Donnansperre für den Korrosionsschutz durch polare Deckschichten und für die substantive Färbung.

Müller, F. H. (Marburg), Bericht über die 48. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft v. 13.—15. 10. 1949 in Wiesbaden.

Ruska, E. (Berlin), Über neue magnetische Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope im Strahlspannungsbereich von 40 ... 220 kV.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Ionotropie. Einfluß von Ionenradius und Wertigkeit.

Ulmann, M. (Potsdam-Rehbrücke), Zur Chromatographie der löslichen Stärke.

Umstätter, H. (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XV. Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Professor Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 114 September 1949 Heft 3

Über die Oberflächenenergie

Von Rudolf Auerbach (Neumünster in Holstein)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1949)

Die Entwicklung der Kolloidchemie, die mit Faraday, Tyndall und Graham begann und etwa ein Jahrhundert später durch Wo. Ostwald, Freundlich, Zsigmondy, The Svedberg u. a. zu einem selbstständigen Zweig der physikalischen Chemie führte, beruht zu einem erheblichen Teil auf der Voraussetzung, die lineare Abmessung vorzugsweise im Gebiet von etwa 1 bis 500 mμ als eine neue zweckmäßige Variable in den Bereich der wissenschaftlichen und technischen Untersuchung einzuführen.

Darüberhinaus erweiterte sich die Anschauungsweise der Kolloidchemie bekanntlich in der einen Richtung zu einer Brücke zwischen dem noch sinnlich wahrnehmbaren Mikrokosmos und der Welt der Moleküle, in der anderen Richtung zu einer allgemeinen Dispersoidik, die sich ebensosehr mit den Zuschlagstoffen im Beton, wie mit den pathologischen Erscheinungen des Ödems beschäftigt.

Energetisch gruppierte man die Resultate der Kolloidchemie als Wechselwirkungen der Oberflächenenergie ein (W. Gibbs, Wi. Ostwald) und zog damit auch die Erscheinungen der Kapillarität in den Bereich der Untersuchungen.

Die Oberflächenenergie wird meist definiert als das Produkt von Oberflächenspannung und Gesamtoberfläche des betrachteten Systems. Diese beiden Größen bezeichnet man auch — nicht ganz zweckmäßig — als Intensitäts- bzw. Kapazitätsfaktoren dieser Energieart (Wi. Ostwald).

Für eine kolloidchemische Betrachtungsweise vermissen wir bei dieser Definition ein spezielles Charakteristikum für disperse Systeme wie etwa den Dispersitätsgrad oder die spezifische Oberfläche. Auch der Ozean hat beispielsweise eine absolut große Oberfläche, ohne dabei das Kennzeichen eines dispersen Systems zu besitzen.

Führt man den Dispersitätsgrad D als den reziproken Teilchendurchmesser $^1/_{2r}$ (cm^{-1}) ein, und bezeichnet man mit V das Volumen der dispersen Phase in cm^3, so kann man für die Oberflächenenergie U auch schreiben:

$$U = 6\,V\,\sigma\,D \text{ (Erg)}$$

wobei die Oberflächenspannung σ in dyn/cm einzusetzen ist. Nunmehr kann man den Ausdruck σ D als den Intensitätsfaktor und 6 V als den Kapazitätsfaktor dieser Energie bezeichnen, letzteres mit gewissen Einschränkungen bei Gasdispersionen. Ersterer hat die Dimension einer Energiedichte (Erg/cm^3) bzw. eines Druckes (dyn/cm^2) und ist dem Oberflächendruck proportional, letzterer hat die Dimension eines Volumens (cm^3).

Bei gleichzeitiger Einführung des spezifischen Gewichtes ϱ (in g/cm^3) kann man auch die disperse Masse m (in g) in obige Definitionsgleichung einführen:

$$U = 6\,m\,D\,\sigma/\varrho \text{ (Erg)}$$

Hierin fungiert nunmehr uneingeschränkt 6 m als Kapazitätsfaktor und der Ausdruck D σ/ϱ als Intensitätsfaktor, letzteres deshalb, weil z. B. bei Gasdispersionen infolge des Kapillardruckes auch ϱ eine Funktion cet. par. vom Dispersitätsgrad darstellt.

Wie bei anderen Energiearten sind nun die Unterschiede im Intensitätsfaktor für alle Vorgänge verantwortlich, während sich die Kapazitätsfaktoren dabei nicht ändern.

Wir begegneten hier dem Ausdruck σ/ϱ der bereits bei einer Relation zur Schallgeschwindigkeit[1]) herangezogen wurde und auf den auch in vorliegender Arbeit weiterhin eingegangen wird. Dieser Ausdruck spielt auch schon in der Laplaceschen Theorie der Kapillarität eine wichtige Rolle.

Um einen anschaulichen Begriff von der Größe der Oberflächenenergie zu bekommen, ist in der nachfolgenden Tabelle 1 für den speziellen Fall des Wassers ($\sigma = 73$ dyn/cm) ein Vergleich mit anderen Energiearten durchgeführt. Spalte 1 gibt die Teilchengröße, Spalte 2 den Dispersitätsgrad und

[1]) R. Auerbach, Experientia 4, 473 (1948) und Kolloid-Z. 113, 97 (1949).

Spalte 3 die Oberflächenenergie U des einzelnen Wassertröpfchens an. In Spalte 4 ist ausgerechnet, um wieviel °C sich das betreffende Tröpfchen erwärmt, falls eine restlose Umwandlung seiner Oberflächenenergie in Wärme stattfinden würde.

Als letzte Spalte (5) ist schließlich eine Größe berechnet, die man in der Technik üblicherweise für Vergleiche heranzieht, nämlich die auf 1 kg des jeweiligen Energiespenders bezogene Energiemenge in kcal/kg. Aus dem Gewicht der Teilchen und ihrem Gehalt an Oberflächenenergie geht dieser Wert hervor.

Tabelle 1

Oberflächenenergie von Wassertröpfchen als Funktion der Teilchengröße

1 cm	2 cm^{-1}	3 Erg	4 °C	5 kcal/kg
10^{-2}	10^{2}	$2{,}3\cdot10^{-2}$	0,001	10^{-3}
10^{-3}	10^{3}	$2{,}3\cdot10^{-4}$	0,01	10^{-2}
10^{-4}	10^{4}	$2{,}3\cdot10^{-6}$	0,1	10^{-1}
10^{-5}	10^{5}	$2{,}3\cdot10^{-8}$	1	10^{0}
10^{-6}	10^{6}	$2{,}3\ 10^{-10}$	10	10^{1}
10^{-7}	10^{7}	$2{,}3\cdot10^{-12}$	100	10^{2}

Zum Vergleich seien entsprechende Werte für einige andere Energiearten angeführt: Der Heizwert von Benzin beträgt ca. 10^4 kcal/kg, derjenige von trockener Braunkohle etwa $7\cdot10^3$ kcal/kg, die Explosionswärme von Dynamit ca. 10^3 kcal/kg und die Atomenergie bei der Kernspaltung etwa $2\cdot10^{10}$ kcal/kg.

In zwei früheren Arbeiten (l. c. Anm. 1) wurde eine empirische Beziehung zwischen dem Ausdruck σ/ϱ und der Schallgeschwindigkeit mitgeteilt. Ihr großer Geltungsbereich ließ Rückschlüsse auf die Oberflächenspannungen im festen und gasförmigen Zustand gerechtfertigt erscheinen.

Insbesondere ergab sich aus der bekannten Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit, Elastizitätsmodul und Dichte durch Substitution in der empirischen Gleichung eine neue Relation zwischen Oberflächenspannung σ (dyn/cm), Elastizitätsmodul E (kg/mm²) und der Dichte ϱ (g/cm³)

$$\sigma = 0{,}63\,\rho^{1/4}\,E^{3/4}\ \text{(dyn/cm)}$$

In obige Definitionsgleichung für die Oberflächenenergie eingesetzt, ergibt sich

$$U = 3{,}8\,m\,D\,(E/\rho)^{3/4}\ \text{(Erg)}$$

Anders geschrieben und in anderen Einheiten ausgedrückt, ergibt sich für die auf die Masseneinheit bezogene „spezifische" Oberflächenenergie die neue empirische Relation:

$$U/m = 9\cdot10^{-8}\,D(E/\rho)^{3/4}\ \text{(kcal/kg)}$$

Damit sind rechnerische Beziehungen zwischen den Kapillarkräften einerseits und den elastischen Größen fester Stoffe andererseits hergestellt, über deren Konsequenzen für die Zerkleinerungsphysik in einer späteren Arbeit eingegangen wird.

Hier sei nur darauf hingewiesen, derartige Relationen in Zusammenhang mit der Härte zu bringen, deren Meßmethoden und Ergebnisse noch recht aufklärungsbedürftig sind, sofern man eine allgemeinere Basis anstrebt. Mit der Härte ihrerseits ist die Zerreißfestigkeit eng verknüpft.

Eine Zusammenstellung entsprechender Werte für feste Stoffe führt zu einer angenäherten Relation zwischen Oberflächenspannung, Dichte und Härte, die schematisch in Abb. 1 wiedergegeben ist. Es zeigt sich,

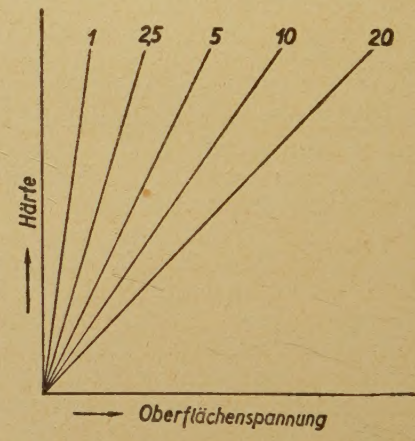


Abb. 1 Schematischer Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung, Dichte und Härte. Parameter: Dichte

daß bei gleicher Dichte Härte und Oberflächenspannung symbat sind, oder anders ausgedrückt: Bei gleicher Oberflächenspannung verlaufen Härte und Dichte antibat.

In diesen Fällen ergibt nicht der einfache Ausdruck σ/ϱ sondern etwa σ/ϱ^n mit einem $n < 1$ eine angenäherte Symbasie zur Härte. Das bedeutet, daß bei einer Abbildung 1 entsprechenden Darstellung, bei welcher die Oberflächenspannung durch die Schallgeschwindigkeit ersetzt ist, noch ein — wenn auch geringer — Einfluß der Dichte übrigbleibt, der bedingt, daß Schallgeschwindigkeit und Härte allein nicht völlig symbat verlaufen. Hier gilt die Regel: Bei gleicher Dichte hat der Stoff mit der größeren Schallgeschwindigkeit auch die größere Härte, bzw. bei gleicher Härte H hat der Stoff mit der größeren Dichte die kleinere Schallgeschwindigkeit.

Eine exaktere Fassung dieser H-$\sigma\varrho$- bzw. H-v-ϱ-Regeln ist nicht möglich. Einmal entbehrt die Härte überhaupt einer das Gesamtgebiet der festen Materie umfassenden Meßmethodik, das andere Mal ist Härte genau wie Zerreißfestigkeit oder Zerkleinerung eben nicht nur von Oberflächenspannung und Dichte abhängig. Schon bei Flüssigkeiten ist zur Ermittlung der Vernebelungsarbeit neben σ und ϱ auch die Viskosität von Einfluß. Bei festen Körpern müssen entweder molekulare Größen wie Reichweite, Atomabstände etc. herangezogen werden oder es müssen zusätzlich makroskopische Zahlenwerte wie die Poissonsche Konstante μ zu Hilfe genommen werden[2]). Diese ist ursprünglich definiert als das Verhältnis von Querkontraktion zu Längsdilatation bei der elastischen Verformung. Letztere besteht in einer Gestaltsänderung und in einer Volumänderung. Der abgeleitete Ausdruck $(1-2\mu)$ ist der Faktor für den Volum-Anteil d. h. für die Arbeit gegen den Binnendruck bei der elastischen Dehnung. $(1-2\mu)$ ist für den ideal starren Körper gleich eins, und konvergiert bei verdünnten Gallerten gegen Null d. h. den Wert für Flüssigkeiten. Er kann als Kriterium des festen Aggregatzustandes aufgefaßt werden.

Die angeführten Regeln reichen aus, Schlüsse auf die Oberflächenenergie desjenigen Körpers zu ziehen, der die größte Härte besitzt, nämlich Diamant. Die Größe σ/ϱ — die ja cet. par. der Oberflächenenergie proportional ist — hat für Diamant den weitaus höchsten bekannten Wert. Er liegt zwischen 1000 und 1500. Dagegen besitzt Iridium trotz seines hohen σ-Wertes von rund 5000 dyn/cm wegen seiner großen Dichte ein σ/ϱ von nur 250.

Die Ermittlung der Diamant-Werte kann einmal durch graphische Extrapolation der Härtebeziehungen erfolgen, das andere Mal durch Berechnung des Elastizitätsmoduls (ca. 10^5 kg/mm^2) aus der bekannten Kompressibilität (= $0{,}17 \cdot 10^{-6}$ kg^{-1} cm^2) unter Annahme plausibler Werte für die Poissonsche Konstante (z. B. 0,2). Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich aus analogen Schätzungen in der Größenordnung von 13....17 000 m/sek und dürfte ebenfalls einen Höchstwert darstellen. Die Oberflächenspannung resultiert hierbei zu $\sigma = 3...5\,000$ dyn/cm.

Unter Zugrundelegung des Mindestwertes von $\sigma/\varrho = 1000$ für Diamant ist in nachfolgender Tabelle 2 die auf 1 kg bezogene Oberflächenenergie in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrade wiedergegeben. Zum Vergleich sind einmal die Werte für Wasser aus Tabelle 1 und das andere Mal diejenigen für Äther angeführt, letzterer als Beispiel einer Flüssigkeit, deren Werte ($\sigma = 17$ dyn/cm und $\varrho = 0{,}71$ g/cm^3) bei Zimmertemperatur zu den niedrigsten zählen.

Tabelle 2

2r cm	D cm^{-1}	Spez. Oberfl.-Energie in kcal/kg Diamant	Wasser	Äther
10^{-2}	10^2	0,014	0,001	0,00034
10^{-3}	10^3	0,14	0,01	0.0034
10^{-4}	10^4	1,4	0,1	0,034
10^{-5}	10^5	14	1	0,34
10^{-6}	10^6	140	10	3,4
10^{-7}	10^7	1400	100	34

Während die Werte für Wasser und Äther zeigen, daß es sich bei deren Oberflächenenergie eigentlich um recht geringe Absolut-Beträge handelt, erreichen die Werte beim Diamant schon die Größenordnung der Explosionswärmen von Sprengstoffen. Die Abrundung seiner Kristallflächen und Kanten mag mit der hohen Oberflächenenergie zusammenhängen. Der Diamant steht damit in Parallele zu den flüssigen Kristallen, für welche umgekehrt die besonders geringe Größe der elastischen Werte die Ursache der Kristall-Abrundung durch die Kapillarkräfte sind.

Zum Schluß sei auf einen Zusammenhang hingewiesen, der den Anschluß dieser Betrachtungen an die Kernphysik bildet, und der besonders die Universalität kolloidchemischer Betrachtungsweise zeigt. G. Gamow hat bereits 1930 für den Atomkern das sogenannte Tropfenmodell entworfen und hierbei die Begriffe Oberflächenspannung und Oberflächenenergie eingeführt. Diese Anschauung hat sich in der Folgezeit als sehr erfolgreich erwiesen[3]).

Die Verringerung der Oberflächenspannung durch eine kompensierende Spannung elektrostatischen Ursprungs bis zur Instabilität geladener Tröpfchen hat der Verfasser experimentell und theoretisch im Jahre 1927 gezeigt[4]). Setzt man in der dort angeführten

[2]) Eine Theorie der Härte darf insbesondere nicht den Vorgang des Härtens von Stahl etc. übersehen. Dabei ändern sich weder Elastizitätsmodul, noch Dichte, noch Schallgeschwindigkeit nennenswert!

[3]) Vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen H. Dänzer, Einführung in die theoretische Kernphysik (Karlsruhe 1948) oder W. Heisenberg. Die Physik der Atomkerne (Braunschweig 1949).

[4]) R. Auerbach, Kolloid-Z. 43, 114 (1927).

Gleichung 49 für die Energiebilanz beim Zerfall eines Tropfens in n = 2 Teile die Differenz zwischen frei werdender elektrischer und aufzuwendender Oberflächenenergie als Instabilitätsbedingung gleich Null, so resultiert eine Gleichung zwischen Potential, Oberflächenspannung und Teilchengröße.

Unter Berücksichtigung, daß die Teilchenzahl A im Kern die Summe von Protonenzahl Z und Neutronenzahl N darstellt und daß der Kernradius R gegeben ist durch

$$R^3 = r_0^3 A$$

wobei $r_0 = 1{,}42 \cdot 10^{-13}$ cm ist (H. Dänzer l. c. p. 10) ergibt sich bei einem $\sigma = 10^{20}$ dyn/cm aus der Gleichung 49 der kritische Wert:

$$(Z^2/A)_{krit} = \text{ca. } 44$$

während bei H. Dänzer (l. c. p. 22) hierfür ein Wert von ca. 47 angegeben ist, in Anbetracht des sehr approximativen Ansatzes eine gute Übereinstimmung[5]).

In besserer Analogie zur Instabilitätsbedingung großer Atomkerne auf Grund ihrer Protonen-Raumladung steht die Herabsetzung der Oberflächenspannung z. B. von Öl, welches eine Raumladung enthält. Diese kann an die dielektrischen Flüssigkeitsmoleküle selbst oder an eine beliebige disperse Phase gebunden sein.

Zum weiteren formalen zahlenmäßigen Anschluß zerlegen wir die empirische σ-ϱ-v-Funktion in zwei partielle Funktionen — einer Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Dichte und einer zweiten zwischen Schallgeschwindigkeit und Dichte. Es gibt dafür unendlich viele Möglichkeiten, sofern nur die Proportionalitäts-Faktoren und die Exponenten in einem bestimmten Zusammenhang zueinander stehen. Die resultierenden Beziehungen haben naturgemäß nur den Charakter einer unvollständigen Annäherung. Für die beiden gewählten Gleichungen $\sigma = 35\ \varrho^{1,3}$ und $v = 1450\ \varrho^{0,2}$ ergibt nachfolgende Tabelle 3 die Resultate.

Tabelle 3

Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit als Funktion der Dichte

	ϱ g/cm³	σ dyn/cm	v m/sek
Gase	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$	360
Flüssigkeiten	1	35	1450
Feste Stoffe	10	700	2300
Atomkerne	$\approx 10^{14}$	$\approx 10^{20}$	$\approx 10^{6}$

[5]) Die hier angeführten Buchstaben-Bedeutungen entsprechen denjenigen von H. Dänzer. Sie sind nicht identisch mit denjenigen in der zitierten Arbeit des Verfassers.

Abbildung 2 zeigt graphisch die auf Masseneinheit bezogene Oberflächenenergie in kcal/kg in Abhängigkeit vom Dispersitätsgrade für alle in dieser Arbeit angeführten Systeme.

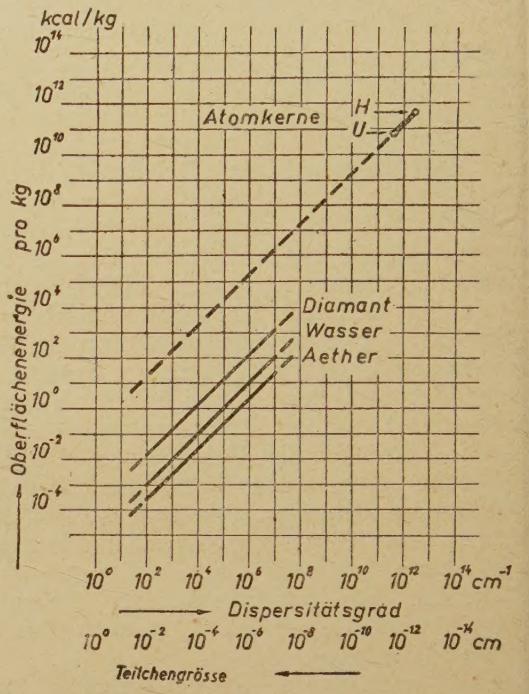


Abb. 2 Oberflächenenergie als Funktion des Dispersitätsgrades

Auch eine Abschweifung in die Astrophysik sei gestattet. Die Dichte des Sirius-Begleiters wird zu etwa 10^5 g/cm³ angenommen. Auf Grund voranstehender Relationen würde hierzu eine Oberflächenspannung von ca. 10^8 dyn/cm passen und eine Härte, die etwa derjenigen des Diamanten entspricht ($\sigma/\varrho = 10^3$).

Zusammenfassung

1. Für die Oberflächenenergie läßt sich die Definitionsgleichung U = 6 m D σ/ϱ (Erg) aufstellen. Hierin ist m in g die disperse Masse, D in cm⁻¹ ihr Dispersitätsgrad, σ in dyn/cm ihre Oberflächenspannung und ϱ in g/cm³ ihre Dichte. Hierbei fungiert 6 m als Kapazitätsfaktor und D σ/ϱ als Intensitätsfaktor.

2. Auf Grund früher mitgeteilter empirischer Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Dichte und Schallgeschwindigkeit werden Relationen zwischen der Oberflächenenergie und makroskopischen mechanischen Zahlenwerten fester Körper (Elastizitätsmodul, Härte, Poissonsche Konstante) diskutiert.

3. Durch Substitution der Schallgeschwindigkeit ergibt sich für die auf die Masseneinheit bezogene Oberflächenenergie eines festen Körpers $U/m = 9 \cdot 10^{-8}\ D\ (E/\varrho)^{3/4}$ in kcal/kg, wobei E den Elastizitätsmodul in kg/mm² darstellt.

4. Einem Höchstwert der Härte stehen beim Diamant ein geschätzter Höchstwert der spezifischen Oberflächenenergie ($\sigma/\varrho = 1000 \ldots 1500$) und der Schallgeschwindigkeit ($v = 13 \ldots 15000$ m/sek) zur Seite. Bei hohen Dispersitätsgraden erreicht die Oberflächenenergie die Größenordnung der Explosionswärme von Sprengstoffen. In Zusammenhang damit und als Gegenstück zu den flüssigen Kristallen wird die Abrundung seiner Kristallflächen und Kanten erörtert.

5. Aus zwei partiellen Funktionen der empirischen σ-ϱ-v-Regel, welche in einer Symbasie zwischen Dichte und Oberflächenspannung bzw. Schallgeschwindigkeit bestehen, wird für Atomkerne auf eine Oberflächenspannung von ca. 10^{20} dyn/cm und eine Schallgeschwindigkeit von ca. 10^{6} m/sek extrapoliert. Auf Grund einer früher mitgeteilten Instabilitätsbedingung für geladene Tropfen ergibt sich für das Kernmodell der kritische Wert Z^2/A = ca. 44, wobei Z die Protonenzahl und A die gesamte Massenzahl des Kernes darstellen.

6. Für den Sirius-Begleiter wird auf Grund seiner großen Dichte eine Oberflächenspannung von ca. 10^{8} dyn/cm und eine Härte ähnlich derjenigen des Diamanten geschätzt.

Aus dem Cavendish Laboratory Cambridge (England)

Die Zahl der Komplexionen einer Gesamtheit aus Molekülen verschiedener Größe und die Freie Energie und Entropie der Verdünnung hochmolekularer Lösungen[1])

Von A. R. Miller

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1949)

1. Einleitung

Ideale Lösungen gehorchen besonders einfachen Gesetzen. Der Partialdruck einer Komponente einer idealen flüssigen Mischung ist direkt proportional dem Molenbruch dieser Komponente. Andere physikalische Größen, die thermodynamisch aus dem Partialdruck abgeleitet werden können, z. B. der osmotische Druck und die Gefrierpunktserniedrigung, befolgen ähnlich einfache Gesetze. Die quantitative experimentelle Untersuchung der hochmolekularen Lösungen zeigt indessen beträchtliche Abweichungen von diesen einfachen Gesetzen. Es ist allgemein bekannt, daß hochpolymere Stoffe sich in Gegenwart einer Flüssigkeit ganz anders verhalten als niedrigmolekulare Substanzen. Erstere quellen zunächst, indem sie Flüssigkeit aufnehmen, ohne selbst dispergiert zu werden. In einem Nichtlösungsmittel ereignet sich nichts weiter, in einem Lösungsmittel verliert der hochpolymere Stoff nach und nach seine Form und wird schließlich homogen gelöst.

Die Fortschritte, die in den letzten Jahren in der Theorie der hochmolekularen Lösungen gemacht worden sind, sind eine Folge der Erkenntnis, daß flüssige Gemische als kooperative Gesamtheiten behandelt werden müssen. Die Eigenschaften einer kooperativen Gesamtheit hängen weitgehend ab von den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Systemen, aus denen die Gesamtheit besteht. Um im einzelnen zu zeigen, was dies im Hinblick auf die hochmolekularen Lösungen bedeutet, muß zunächst das physikalische Modell beschrieben werden, das den Berechnungen zugrunde liegt.

2. Das physikalische Modell

Die Röntgenanalyse zeigt, daß in Flüssigkeiten ein hoher Grad von lokaler Ordnung zwischen einem Molekül und seinen nächsten Nachbarn, aber keine Fernordnung (wie im Kristall) besteht. Die geometrische Beziehung zwischen einem Molekül in der Flüssigkeit und seinen nächsten Nachbarn kann durch eine mittlere Koordinationszahl beschrieben werden. Es gibt Schwankungen um diesen Mittelwert; diese berühren aber nicht die Nahordnung, sondern vernichten nur die Fernordnung. Auf der Grundlage dieses Bildes können wir uns eine quasikristalline Anordnung von Zellen vorstellen, in der die geometrische Beziehung zwischen benachbarten Zellen sich durch eine mittlere Koordinationszahl darstellen läßt. Diese beschreibt die Nahordnung, dagegen besteht

[1]) Übersetzt von A. Münster, Frankfurt/Main.

keine geometrische Beziehung zwischen weiter voneinander entfernten Zellen.

In einer nicht assoziierten Flüssigkeit von nahezu kugelförmigen Molekülen können wir annehmen, daß jedes Molekül eine Zelle oder einen Platz des Gitters besetzt. Es kann als quasi-kristallines Gitter beschrieben werden. Es sei nochmals betont, daß nur Nahordnung für ein derartiges physikalisches Modell gefordert wird. Eine geometrische Beziehung soll nur zwischen Zellen existieren, die eine Gruppe von nächsten Nachbarn bilden, und es gibt keine exakte und allgemeine geometrische Beziehung zwischen zwei solchen Gruppen. Unsere Aufgabe ist lediglich, die Zahl von Berührungen oder Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn zu untersuchen, die jedes Molekül eingeht und festzustellen, daß diese durch eine mittlere Koordinationszahl adäquat beschrieben werden kann. Weitere Einzelheiten dürfen in das physikalische Modell, das wir zugrunde legen, nicht hineingelesen werden.

Ein solches Modell kann ohne Schwierigkeit auf den Fall ausgedehnt werden, daß das System polymere Moleküle enthält. Es kann angenommen werden, daß jedes Segment des polymeren Moleküls eine Zelle des quasi-kristallinen Gitters besetzt; aufeinander folgende Segmente müssen sich in Zellen befinden, die zueinander nächste Nachbarn sind. Jedes polymere Molekül besetzt so eine gewisse Zahl von Zellen, und diese Zellen bilden einen zusammenhängenden Weg durch das Gitter. Jedes Molekül des Lösungsmittels besetzt eine Zelle des Gitters. Die Zahl der möglichen Anordnungen der Moleküle im Gitter bedingt einen Konfigurationsterm in der Verteilungsfunktion der Gesamtheit.

Bei der Betrachtung eines derartigen physikalischen Modells findet man, daß eine wichtige Größe die Zahl der Kontakte mit nächsten Nachbarn pro polymeres Molekül ist; darunter wird die Zahl der Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn verstanden, die jedes polymere Molekül eingeht. Diese Größe, die wir mit z q bezeichnen (wo z die mittlere Koordinationszahl ist) kann berechnet werden (1) (2). Für glatte und verzweigte Ketten gilt

$$(r - q)\, z = 2\,(r - 1) \qquad (1)$$

für geschlossene Ringe

$$(r - q)\, z = 2r \qquad (2)$$

wo r die Zahl der Segmente in einem polymeren Molekül ist.

Da r von der Größenordnung 10^3 ist, unterscheidet sich (r—l)/r praktisch kaum von 1. Infolgedessen unterscheiden sich die q-Werte für die verschiedenen Fälle nur unbedeutend. Auf den Einfluß dieses Unterschiedes werden wir weiter unten eingehen.

Da die Zellen, die von den Segmenten eines polymeren Moleküls besetzt sind, einen zusammenhängenden Weg durch das Gitter bilden, ist die Besetzung untereinander benachbarter Zellen gewissen Einschränkungen unterworfen. M. a. W. bei der Bestimmung des Kombinationsfaktors ist nicht nur die Besetzung der individuellen Zellen, sondern auch die Besetzung der Paare benachbarter Zellen, zu berücksichtigen. Man sieht dies leicht ein, wenn man die Beziehungen zwischen den Paarzahlen verschiedener Nachbarn anschreibt. Wir definieren X_{ii} (für alle i) durch die Feststellung, daß z X_{ii} die Zahl unmittelbar benachbarter Paare von Zellen ist, von denen jede durch ein Segment eines Moleküls der Sorte i besetzt ist; dabei sind Paare, die durch aufeinanderfolgende desgleichen Moleküls i besetzt sind, ausgeschlossen. Wir definieren ferner Größen X_{ij} (für alle i, j) durch die Feststellung, daß zX_{ij} die Zahl der Paare benachbarter Zellen ist, von denen die eine durch ein Segment eines Moleküls i, die andere durch ein Segment eines Moleküls j besetzt ist. Dann gilt

$$2X_{ii} + \Sigma'_k X_{ik} = q_i N_i \quad \text{(für alle i)} \qquad (3)$$

wo N_i die Zahl der Moleküle der Sorte i ist und der Strich an dem Summenzeichen bedeutet, daß die Summierung über alle $k \neq i$ zu erstrecken ist. Bezeichnet andererseits x_{ii} die Zahl der Paare benachbarter Gitterplätze, die durch aufeinander folgende Segmente des gleichen Moleküls i besetzt sind, so ist

$$2x_{ii} = (r_i - q_i)\, N_i \quad \text{(für alle i)} \qquad (4)$$

Diese Gleichungen vervollständigen die Beschreibung des physikalischen Modells und die Festlegung der Parameter, welche die Besetzung der Plätze in dem quasi-kristallinen Gitter beschreiben. Diese Beschreibung schließt die gleiche Schwierigkeit ein, der wir bei der Betrachtung flüssiger Gemische aus einfachen Molekülen begegnen, wenn wir die zwischenmolekulare Wechselwirkung berücksichtigen. In diesem Falle muß die Besetzung jeder Zelle, dazu aber noch jedes Paares benachbarter Plätze angegeben werden, um einen Ausdruck für den Konfigurationsanteil der Energie anzuschreiben. In solchen Fällen beruht die Hauptschwierigkeit bei der Berechnung des Kombinationsfaktors auf der Tatsache, daß jede dieser beiden Beschreibungen der Besetzung der Zellen durchgeführt werden muß. Dies be-

dingt eine Beschränkung bei der Besetzung der einzelnen Zellen. Im Falle einer hochmolekularen Lösung wird eine ähnliche Beschränkung eingeführt durch die Tatsache, daß die Segmente des hochpolymeren Moleküls in Form einer kontinuierlichen Kette zusammenhängen. Das ergibt sich aus Gl. (4), welche diese Aufeinanderfolge beschreibt. Selbst wenn wir den Fall betrachten, daß die Mischungsenergie Null ist, bleiben diese letzteren Beschränkungen bestehen (1). Dieser Fall ist jedoch einfacher zu behandeln; und er hat den Vorteil, daß er den Effekt der unterschiedlichen Größe und Gestalt der hochpolymeren Moleküle und der Moleküle des Lösungsmittels rein hervortreten läßt. Dies ist besonders wichtig, denn es wird sich zeigen, daß der größere Teil der Abweichung hochmolekularer Lösungen vom idealen Verhalten auf der erwähnten Ursache beruht.

Bei der Untersuchung der Fehlordnungserscheinungen in Legierungen treten ganz ähnliche Schwierigkeiten auf. Ich habe daher zuerst die in diesem Zusammenhang entwickelte Methode der lokalen Konfigurationen auf das Problem der hochmolekularen Lösungen angewandt (2). Mit Hilfe dieser Methode konnten partielle Differentialgleichungen für den Kombinationsfaktor abgeleitet werden. Ihre Integrierbarkeit liefert einen Test für die Brauchbarkeit dieses Näherungsverfahrens. Um dieselbe Zeit wurden noch verschiedene andere Methoden (4) angewandt und weitere (5) (6) sind seitdem entwickelt worden. Darüber hinaus wurden die exakten Bedingungen angegeben, unter denen mathematisch präzise Formeln abgeleitet werden können für Systeme, die glatte Ketten, verzweigte Ketten oder ringförmige Moleküle enthalten (6). Eine kritische Übersicht über diese Methoden ist in meinem Buche (7) gegeben.

3. Statistische Ergebnisse

Ursprünglich habe ich den Kombinationsfaktor für Gemische von Molekülen verschiedener Größen mittels der Methode der lokalen Konfigurationen abgeleitet. Auf Grund ihrer allgemeinen Abhängigkeit von den Systemparametern konnten diese Formeln extrapoliert werden; auf diese Weise wurde eine Näherungsformel für hochmolekulare Lösungen erhalten. Diese Gleichung kann nun durch Anwendung kinetischer oder statistischer Methoden auf eine solide Grundlage gestellt werden. Die Methoden beruhen auf gewissen allgemeinen statistischem Ergebnissen, die sich direkt ableiten lassen. Dies wollen wir jetzt tun. Das physikalische System besteht aus einem Gemisch irgendwelcher Zahlen von Molekülen verschiedener Größen; die Moleküle vom Typ i (für alle i) sollen r_i Segmente enthalten. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein gegebener Gitterplatz (Zelle) A durch ein Segment eines Moleküls i besetzt ist, ist

$$p(i) = \frac{r_i N_i}{\Sigma_k r_k N_k} \qquad (5)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit der Besetzung einer gegebenen Zelle A durch ein Segment eines Moleküls i, ohne Rücksicht auf die Besetzung der A benachbarten Gitterplätze. Diejenigen Segmente des polymeren Moleküls, die an das Segment, das A besetzt, anschließen, müssen Plätze besetzen, die nächste Nachbarn von A sind. Insgesamt sind die Segmente eines gegebenen polymeren Moleküls der Sorte i an zr_i Nachbar-Paaren beteiligt. Von diesen sind $z(r_i - q_i)$ durch aufeinanderfolgende Segmente des hochpolymeren Moleküls selbst besetzt (s. Gl. (4)). Die restlichen zq_i Paare werden mit Segmenten anderer Moleküle oder, wenn das hochpolymere Molekül in sich beweglich ist, zu einem kleinen Teil mit in der Kette entfernteren Segmenten des gleichen Moleküls gebildet. Das bedeutet, daß in einem Bruchteil (r—q)/r aller Konfigurationen, in denen eine gegebene Zelle A durch ein Segment eines polymeren Moleküls der Sorte i besetzt ist, eine bestimmte Nachbarstelle durch das in der Kette folgende Segment des gleichen Moleküls besetzt ist. In dem Bruchteil q/r aller Konfigurationen, bei denen A durch ein Segment eines polymeren Moleküls i besetzt ist, kann daher eine bestimmte Nachbarzelle B durch ein Segment eines anderen Moleküls (oder durch ein entferntes Segment des gleichen Moleküls, wenn dieses beweglich ist) besetzt werden. Dadurch wird es möglich, eine andere und im allgemeinen nützlichere Wahrscheinlichkeit für die Besetzung einer gegebenen Zelle zu berechnen. Dies ist die Wahrscheinlichkeit p'(i), daß eine gegebene Zelle A durch ein Segment des polymeren Moleküls i besetzt ist, während eine bestimmte Nachbarzelle B nicht von einem Segment dieses Moleküls besetzt ist. Aus dem oben Gesagten folgt, daß diese Wahrscheinlichkeit gleich ist dem q/r-fachen der Wahrscheinlichkeit der Besetzung von A durch ein Segment von i ohne Rücksicht auf die Lage der folgenden Segmente. Es wird somit

$$p'(i) = \frac{q}{r}\, p(i) = \frac{q_i\, N_i}{\Sigma_k\, r_k\, N_k} \qquad (6)$$

Für monomere Moleküle (r = q = 1), werden p(i) und p'(i) identisch, was physikalisch ohne weiteres klar ist.

Wir wollen jetzt die Besetzung von Paaren benachbarter Plätze A und B betrachten, wenn alle Mischungsenergien verschwinden. In diesem Falle haben wir eine willkürliche Verteilung der Moleküle auf das Gitter. Die Gesamtzahl der Nachbarwechselwirkungen, an denen Moleküle der Sorte i beteiligt sind, hängt ab von der Zahl der Moleküle dieser Sorte und der Zahl der Nachbarwechselwirkungen, die jedes Molekül dieser Sorte eingeht. Somit ist die Zahl der i-j-Nachbarwechselwirkungen (für alle i und j) proportional $q_i q_j N_i N_j$. Wir haben daher die folgenden relativen Häufigkeiten für die Besetzung eines Paares benachbarter Plätze A und B:

(α) A und B von Segmenten der Moleküle i besetzt; mit Ausnahme einer Besetzung durch aufeinanderfolgende Segmente des gleichen Moleküls

$$q_i^2\, N_i^2$$

(β) A durch ein Segment eines Moleküls i, B durch ein Segment eines Moleküls j besetzt

$$q_i\, q_j\, N_i\, N_j$$

(γ) A durch ein Segment eines Moleküls j, B durch ein Segment eines Moleküls i besetzt

$$q_i\, q_j\, N_i\, N_j$$

Aus der Definition von X_{ii} folgt, daß es proportional der Zahl der i-i-Nachbar-Paare ist, mit Ausnahme der Paare, die von aufeinanderfolgenden Segmenten des gleichen Moleküls i gebildet werden. Ebenso folgt, daß X_{ij} proportional der Zahl der i-j-Nachbar-Paare ist, d. h. der Summe der Besetzungsweisen (β) und (γ). Diese geben nämlich die beiden Möglichkeiten, aus einem gegebenen Paar von Plätzen ein i-j-Paar zu machen. Es folgt dann aus Gl (3)

$$X_{ii} = \frac{q_i^2\, N_i^2}{2\, \Sigma_k\, q_k\, N_k} \qquad \text{(für alle i)}$$

$$X_{ij} = \frac{q_i\, q_j\, N_i\, N_j}{\Sigma_k\, q_k\, N_k} \qquad \text{(für alle i und j mit } i \neq j) \qquad (7)$$

Aus diesen Ergebnissen und Gl. (4) folgt, daß die relative Häufigkeit (in der gleichen Skala wie vorher) des Falles (δ), daß A und B durch benachbarte Segmente des gleichen Moleküls i besetzt sind, gegeben ist durch

$$(r_i - q_i)\, N_i\, \Sigma_k\, q_k\, N_k$$

Die obigen Fälle α, β und δ enthalten alle Möglichkeiten, einen gegebenen Platz A durch ein Segment eines Moleküls i zu besetzen. β umfaßt alle Möglichkeiten, A durch ein Segment eines Moleküls der Sorte i, B durch ein Segment eines Moleküls irgendeiner von i verschiedener Art zu besetzen. Werden daher alle Möglichkeiten, A durch ein Segment eines Moleküls i zu besetzen, betrachtet, so muß der Fall β für alle j, die von i verschieden sind, genommen werden. Wenn die Wahrscheinlichkeiten, ein gegebenes Paar von Plätzen gemäß α, β und δ zu besetzen, gleichgesetzt werden den Produkten aus den obigen relativen Wahrscheinlichkeiten und einer Größe λ, so kann λ mittels Gl. (5) bestimmt werden. Dann ergibt sich

$$\lambda\,[q_i N_i (q_i N_i + \Sigma_k{}' q_k N_k) + (r_i - q_i)\, N_i\, \Sigma_k\, q_k N_k] = \frac{r_i\, N_i}{\Sigma_k\, r_k\, N_k}$$

Daraus folgt

$$\lambda = \frac{1}{\Sigma_k\, q_k N_k\ \ \Sigma_k\, r_k N_k}$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines gegebenen Paares benachbarter Plätze A und B sind somit

α: Beide Zellen durch i (mit Ausnahme des Falles benachbarter Segmente des gleichen Moleküls i):

$$\frac{q_i^2\, N_i^2}{\Sigma_k\, q_k N_k\ \ \Sigma_k\, r_k\, N_k}$$

β: Eine Zelle durch i und eine durch j:

$$\frac{q_i\, q_j\, N_i\, N_j}{\Sigma_k\, q_k N_k\ \ \Sigma_k\, r_k N_k}$$

δ: Durch benachbarte Segmente des gleichen Moleküls i:

$$\frac{(r_i - q_i)\, N_i}{\Sigma_k\, r_k N_k}$$

Das Auftreten des Parameters q in diesen Formeln ist ein Ausdruck für die Beschränkungen, die der Besetzung benachbarter Zellen durch die Wechselwirkung der hochpolymeren Moleküle auferlegt werden. Die Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung von Paaren benachbarter Plätze können weiterhin ausgedrückt werden durch die Wahrscheinlichkeiten der Besetzung einzelner Plätze, und zwar in folgender Weise:

α: Besetzung beider Zellen durch i (mit Ausnahme des Falles benachbarter Segmente des gleichen Moleküls i):

$$[p(i)]^2 \frac{\Sigma_k\, r_k N_k}{\Sigma_k\, q_k N_k}$$

β : Besetzung von A durch i und B durch j:

$$p'(i)\ p'(j)\ \frac{\Sigma_k r_k N_k}{\Sigma_k q_k N_k}$$

γ : Besetzung von A und j und B durch i:

$$p'(j)\ p'(i)\ \frac{\Sigma_k r_k N_k}{\Sigma_k q_k N_k}$$

δ : Besetzung durch benachbarte Gruppen des gleichen Moleküls i:

$$p(i) - p'(i)$$

Wir betrachten jetzt die Besetzung von drei Zellen A, B und C; B sei nächster Nachbar von A, C nächster Nachbar von B. Die Wahrscheinlichkeit, daß A von dem Segment eines Moleküls i und B nicht durch ein benachbartes Segment des gleichen Moleküls besetzt ist, ist p'(i). Die Wahrscheinlichkeit, daß A durch ein Segment eines Moleküls i besetzt ist und B durch ein Segment eines Moleküls j, ist

$$p'(i)\ p'(j)\ \frac{\Sigma_k r_k N_k}{\Sigma_k q_k N_k}$$

Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit, daß B durch ein Segment eines Moleküls j und C durch ein Segment eines Moleküls l besetzt ist

$$p'(j)\ p'(l)\ \frac{\Sigma_k r_k N_k}{\Sigma_k q_k N_k}$$

Der gemeinsame Faktor p'(j) in den letzten zwei Ausdrücken ist die Wahrscheinlichkeit, daß B durch ein Segment eines Moleküls j besetzt ist, während ein bestimmter Nachbarplatz (im ersten Fall A, im zweiten C) nicht durch ein benachbartes Segment des gleichen Moleküls j besetzt ist. Für die Wahrscheinlichkeit, daß A durch ein Segment eines Moleküls i, B durch ein Segment eines Moleküls j und C durch ein Segment eines Moleküls l besetzt ist, folgt

$$p'(i)\ p'(j)\ p'(l)\left[\frac{\Sigma_k r_k N_k}{\Sigma_k q_k N_k}\right]^2 \qquad (8)$$

Es ist klar, daß die Besetzung noch größerer Gruppen von Plätzen in ähnlicher Weise behandelt werden kann. Wir betrachten eine Gruppe von n Plätzen, die so zusammenhängen, daß sie durchquert werden kann, indem man jeweils von einem Gitterplatz zu einem seiner nächsten Nachbarn fortschreitet. Eine der Ableitung von Gl. (8) völlig analoge Überlegung ergibt für die Wahrscheinlichkeit, daß die n Plätze dieser Gruppe durch Segmente der Moleküle i, j, l, ... besetzt sind,

$$\left[\frac{\Sigma_k r_k N_k}{\Sigma_k q_k N_k}\right]^{n-1} \prod_{i,j,l,\ldots} p'(k) \qquad (9)$$

Dieses Ergebnis hat eine besondere Form (die wir weiter unten gebrauchen), wenn es auf ein Gemisch aus N_i polymeren Molekülen aus je r_i Segmenten und N_1 monomeren Molekülen angewandt wird. Es sei Γ_i eine Gruppe von Plätzen, die so zusammenhängt, daß sich ein polymeres Molekül darauf unterbringen läßt. Dann kann die Besetzung von Γ_i durch irgend eine Kombination von polymeren und monomeren Molekülen aus Gl.(9) abgeleitet werden. Im Besonderen folgt für die Wahrscheinlichkeit, daß jeder Platz von Γ_i durch ein monomeres Molekül besetzt ist,

$$\left[\frac{N_1 + r_i N_i}{N_1 + q_i N_i}\right]^{r_i - 1} [p(m)]^{r_i} = \frac{N_1^{r_i}}{(N_1 + r_i N_i)(N_1 + q_i N_i)^{r_i - 1}} \qquad (10)$$

wo p (m) die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein gegebener Platz durch ein monomeres Molekül besetzt ist.

4. Ableitung des Kombinationsfaktors

Wir betrachten jetzt ein Gemisch von zwei Arten polymerer Moleküle, N_i vom Typ i (jedes aus r_i -Segmenten bestehend) und N_1 vom Typ j (jedes aus r_j Segmenten bestehend). Wir nehmen weiter an, daß wenigstens eine kleine Zahl N_1 monomerer Moleküle anwesend ist. Die Monomeren werden nur als Hilfsmittel für die mathematische Ableitung eingeführt. Später wird angenommen, daß N_1 verschwindet. Es braucht nur von der Größenordnung r_i oder r_j zu sein. Ferner wird angenommen, daß die Mischungswärme null ist, so daß wir eine willkürliche Verteilung der Moleküle in dem quasikristallinen Gitter haben. Betrachten wir eine Gruppe von r_i-Plätzen, Γ_i, die so zusammenhängen, daß sie zu einem polymeren Molekül der Sorte i passen. Für eine willkürliche Anordnung der Moleküle muß die Häufigkeit der Besetzung dieser Gruppe von Plätzen durch ein polymeres Molekül direkt proportional N_i sein. Sie kann mit $K_i N_i/N$ bezeichnet werden, wo K_i von r_i, q_i und z, aber nicht von N_1, N_i und N_j abhängen kann.

Wir betrachten jetzt die Gesamtheit von monomeren Molekülen und von polymeren Molekülen der Sorten i und j in Berührung mit ihren Dämpfen. Von allen g (N_i, N_j, N_1) Konfigurationen der Moleküle in dem Gitter werden die meisten derart sein, daß die Plätze der Gruppe Γ_i teils von Monomeren, teils von Segmenten verschieden polymerer

Moleküle besetzt sind. Bei einer kleinen Zahl der Konfigurationen werden alle Plätze von Γ_i durch monomere Moleküle besetzt sein. Bei einer kleinen Zahl von anderen Konfigurationen werden alle Plätze von Γ_i durch Segmente des gleichen polymeren Moleküls i besetzt sein. Wir wollen diese beiden Fälle näher untersuchen. Wenn alle Plätze von Γ_i durch monomere Moleküle besetzt sind, haben die $N-r_i$ Plätze außerhalb Γ_i N_i polymere Moleküle i, N_j polymere Moleküle j und N_1-r_i monomere Moleküle. Es gibt dann $g(N_i, N_j, N_1 - r_i)$ Möglichkeiten, diese Moleküle auf den äußeren Plätzen anzuordnen. Dies ist somit die Zahl der Komplexionen, bei denen Γ_i durch r_i monomere Moleküle besetzt ist. Wenn alle Plätze von Γ_i durch Segmente eines bestimmten polymeren Moleküls i besetzt sind, haben die $N-r_i$ Plätze außerhalb von Γ_i N_i-1 polymere Moleküle i, N_j polymere Moleküle j und N_1 monomere Moleküle. Diese können auf den äußeren Plätzen auf $g(N_i - 1, N_j, N_1)$ verschiedene Weisen angeordnet werden. Dies ist daher die Zahl der Komplexionen, bei denen Γ_i durch ein polymeres Molekül der Sorte i besetzt ist.

Es ist zu beachten, daß bei all diesen Konfigurationen die Gesamtzahl aus monomeren Molekülen und Segmenten der polymeren Moleküle konstant bleibt. In Verbindung mit unserem physikalischen Modell ergibt dies ein System von konstanten Volumen. Ferner sind für alle betrachteten Konfigurationen die Zahlen der Moleküle jeder Sorte konstant. Für eine Gesamtheit mit verschwindender Mischungswärme hängt der Konfigurationsanteil der Energie nur von den Zahlen der Moleküle jeder Sorte ab. Wir können daher sicher sein, daß auch die Energie konstant ist. Wir haben daher ein physikalisches System von konstanten Molekülzahlen, konstanter Energie und konstantem Volumen. Wird nun bei einer solchen Gesamtheit jedem Mikrozustand das Gewicht eins zugeschrieben, so ist bekanntlich die Summe über alle Zustände eine generalisierte Verteilungsfunktion, die gewöhnlich das statistische Gewicht genannt wird[2]). Diese allgemeine Eigenschaft wird durch unser Beispiel erläutert. Hier ist der Kombinationsfaktor tatsächlich der Entartungsgrad des Zustandes, der den gegebenen Wert der Konfigurationsenergie hat; diese ist durch die verschiedenen Molekülzahlen bestimmt. Wir haben somit

$$\frac{g(N_i, N_j, N_1 - r_i)}{g(N_i - 1, N_j, N_1)} = \varrho_i \frac{N_1^{r_i}}{N_i (N_1 + q_i N_i + q_j N_j)^{r_i - 1}}, \tag{11}$$

wo ϱ_i von r_i, q_i, r_j, q_j, z und T, aber nicht von N_1, N_i und N_j abhängen kann. Die physikalische Bedeutung von ϱ_i ist die Zahl der Konfigurationen eines Moleküls der Sorte i, wenn ein Segment auf einem bestimmten Gitterplatz festgehalten ist. Exakte Werte von ϱ_i lassen sich für monomere, dimere, trimere und tetramere Moleküle angeben. Für hochpolymere Moleküle aus r_i-Segmenten ist eine obere Grenze von ϱ_i durch $z\,(z-1)^{r_i-2}$ gegeben. Der Wert von ϱ_i (der von der Beweglichkeit der polymeren Moleküle abhängt) und seine physikalische Bedeutung ist von verschiedenen Autoren diskutiert worden (s. (7), § 3.22).

Nun ist

$$\ln g(N_i, N_j, N_1 - r_i) - \ln g(N_i - 1, N_j, N_1) = \left[\Delta \ln g(N_i, N_j, N_1)\right]_{\substack{\Delta N_i = 1 \\ \Delta N_j = 0 \\ \Delta N_1 = -r_i}} = \left[\frac{\partial \ln g(N_i, N_j, N_1)}{\partial N_i}\right]_{N, N_j} \tag{12}$$

Die Gl. (11) und (12) liefern die Differentialgleichung

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_i} \ln g(N_1, N_i, N_j)\right]_{N, N_j} = r_i \ln (N - r_i N_i - r_j N_j) - \ln N_i - (r_i - 1) \ln [N - (r_i - q_i) N_i - (r_j - q_j) N_j] + \ln \varrho_i \tag{13}$$

wo N_1 durch N_i, N_j und N ausgedrückt ist.

Setzen wir $N_j = 0$, so haben wir ein binäres Gemisch von polymeren und monomeren Molekülen und Gl. (13) reduziert sich auf

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_i} \ln g(N_1, N_i)\right]_N = r_i \ln (N - r_i N_i) - \ln N_i - (r_i - 1) \ln [N - (r_i - q_i) N_i] + \ln \varrho_i \tag{14}$$

Hier ist tatsächlich nur noch eine unabhängige Variable. Gl. (14) kann daher ohne Schwierigkeit integriert werden. Es ergibt sich

[2]) Die Ableitung in meiner Arbeit Austral. J. Sci. Res. (A) 1, 319(1948), die sich auch in § 3.21 meines Buches findet, ist nicht korrekt. Der Beweis setzt die oben festgestellte Tatsache voraus. Unglücklicherweise waren die von mir betrachteten Zustände so definiert, daß die verschiedenen Molekülzahlen in der Gesamtheit nicht konstant gehalten wurden. Merkwürdigerweise wurde dieser Fehler durch einen späteren Vorzeichenfehler aufgehoben, so daß Gl. (15) meiner Arbeit bzw. Gl. (367) meines Buches korrekt sind. Es sei noch bemerkt, daß die übrigen Teile der Arbeit (abgesehen vom Abschnitt IVb) und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen durch den Fehler nicht berührt werden.

$$\ln g(N_1, N_i) = -\ln N_i! - \ln \frac{(N - r_i N_i)!}{N!} + \frac{r_i - 1}{r_i - q_i} \ln \frac{[N - (r_i - q_i) N_i]!}{N!} + N_i \ln \varrho_i \tag{15}$$

wobei die Integrationskonstante aus der Tatsache bestimmt ist, daß für $N_i = 0$ $g(N, 0) = 1$ wird, sodaß die rechte Seite von Gl. (15) verschwindet. Wird wieder N_1 eingeführt, so ergibt sich

$$\ln g(N_1, N_i) = -\ln N_i! - \ln N_1! + \frac{r_i - 1}{r_i - q_i} \ln (N_1 + q_i N_i)! - \frac{q_i - 1}{r_i - q_i} \ln (N_1 + r_i N_i)! + N_i \ln \varrho_i \tag{16}$$

oder

$$g(N_1, N_i) = \varrho_i^{N_i} \frac{(N_1 + r_i N_i)!}{N_1!\, N_i!} \left[\frac{(N_1 + q_i N_i)!}{(N_1 + r_i N_i)!}\right]^{\frac{r_i - 1}{r_i - q_i}} \tag{17}$$

Dies ist der Kombinationsfaktor einer binären Mischung aus monomeren und polymeren Molekülen. Die Formel ist gleichermaßen gültig für glatte Ketten, verzweigte Ketten und ringförmige Moleküle.

Wir betrachten jetzt wieder ein System, das zwei Arten von polymeren Molekülen enthält und nehmen eine andere Gruppe von Plätzen Γ_j, die aus r_j Plätzen in der Weise zusammengesetzt ist, daß ein polymeres Molekül der Sorte j darauf untergebracht werden kann. Die Besetzung von Γ_j durch ein Molekül j oder r_j monomere Moleküle kann in der gleichen Weise untersucht werden wie früher die Besetzung von Γ_i durch ein Molekül i oder r_i monomere Moleküle. Wenn wir den Ersatz eines in Γ_j befindlichen Moleküls j durch r_j monomere Moleküle betrachten, erhalten wir

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_j} \ln g(N_1, N_i, N_j)\right]_{N, N_i} = r_j \ln (N - r_i N_i - r_j N_j) - \ln N_j - (r_j - 1) \ln [N - (r_i - q_i) N_i - (r_j - q_j) N_j] + \ln \varrho_j \tag{18}$$

Aus Gl. (13) und (18) folgt

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_i} \ln g(N_1, N_i, N_j)\right]_{N, N_j} - \frac{r_i}{r_j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \ln g(N_1, N_i, N_j)\right]_{N, N_i} = -\ln N_i + \frac{r_i}{r_j} \ln N_j + \left(1 - \frac{r_i}{r_j}\right) \ln [N - (r_i - q_i) N_i - (r_j - q_j) N_j] + \ln \varrho_i - \frac{r_i}{r_j} \ln \varrho_j \tag{19}$$

Nun enthält die rechte Seite von (19) nicht explizit N_1; wenn $N_1 = 0$ ist, kann der dritte Term einfacher geschrieben werden $\ln (q_i N_i + q_j N_j)$. Ferner hat die linke Seite von (19) für $N_1 \to 0$ den Grenzwert

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_i} \ln g(N_i, N_j)\right]_N$$

Wenn wir also jetzt die lediglich zur Vereinfachung der mathematischen Ableitung eingeführten Monomeren ganz fehlen lassen, erhalten wir für ein binäres Gemisch aus zwei Arten polymerer Moleküle i und j

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_i} \ln g(N_i, N_j)\right]_N = -\ln N_i + \frac{r_i}{r_j} \ln [(N - r_i N_i)/r_j] + \left(1 - \frac{r_i}{r_j}\right) \ln \left[\frac{q_i}{r_i} N + \frac{q_i r_j - q_j r_i}{r_j} N_i\right] + \ln \varrho_i - \frac{r_i}{r_j} \ln \varrho_j \tag{20}$$

wo nun, da N_i die einzige unabhängige Variable ist, N_j mit seinem Wert als Funktion von N_i in allen Gliedern der rechten Seite eingesetzt ist. Die Integration dieser Gleichung läßt sich ohne weiteres durchführen. Wir erhalten

$$\ln g(N_i, N_j) = -\ln N_i! - \ln \frac{[(N - r_i N_i)/r_j]!}{N!} + \frac{r_j - r_i}{r_j q_i - r_i q_j} \ln \frac{[q_j N/r_j + (r_j q_i - r_j q_j) N_i/r_j]!}{N!} + N_i \ln \varrho_i + \left(\frac{N - r_i N_i}{r_j}\right) \ln \varrho_j \tag{21}$$

Die Integrationskonstante ist dadurch bestimmt, daß für $r_i = 1$ und damit $\varrho_i = 1$, $q_i = 1$ die rechte Seite von Gl. (21) in Gl. (15) übergehen muß. Führen wir wieder die Variable N_j ein, so folgt

$$g(N_i, N_j) = \frac{(r_i N_i + r_j N_j)!}{N_i!\, N_j!} \left[\frac{(q_i N_i + q_j N_j)!}{(r_i N_i + r_j N_j)!}\right]^{\frac{r_j - r_i}{r_j q_i - r_i q_j}} \varrho_i^{N_i} \varrho_j^{N_j} \tag{22}$$

Diese Formel ist gültig für ein binäres Gemisch aus irgendwelchen Arten von polymeren Molekülen, glatte Ketten, verzweigte Ketten oder geschlossene Ringe. Wenn beide Komponenten aus glatten oder verzweigten Ketten bestehen, nimmt der Exponent des zweiten Faktors auf der rechten Seite von Gl. (22) eine einfachere, von r_i, q_i, r_j, und q_j unabhängige Form an. Wir erhalten dann mit Gl. (1) (wenn die Ketten sich nicht verknäulen)

$$g(N_i, N_j) = \frac{(r_i N_i + r_j N_j)!}{N_i!\, N_j!} \left[\frac{(q_i N_i + q_j N_j)!}{(r_i N_i + r_j N_j)!}\right]^{\frac{1}{2} z N_i} \varrho_i^{N_i} \varrho_j^{N_j} \tag{23}$$

Gl. (23) ist jedoch die allgemeine Form; sie gilt für alle Arten von Molekülen und ist unabhängig davon, ob die Ketten sich verknäulen oder nicht.

Man sieht leicht, daß die Überlegung, die zu den Gl. (13), (18) und (19) führt, sich für den Fall einer Mischung von beliebig vielen Komponenten verallgemeinern läßt. Die Gesamtzahl der Teilchen wird, wie vorher, konstant gehalten, so daß die Zahl der unabhängigen Variablen um eins kleiner ist als die Zahl der Komponenten. Die Zahl der monomeren Moleküle, die als Hilfsmittel zur Ableitung der Gleichungen eingeführt werden, wird als Funktion aller übrigen Molekülzahlen genommen.

Wir betrachten Gruppen von Plätzen Γ_i, Γ_j, Γ_k ... die aus je r_i, r_j, r_k ... Plätzen bestehen in der Weise, daß in Γ_i ein polymeres Molekül der Sorte i, in Γ_j eines der Sorte j usw. untergebracht werden kann. Von allen möglichen Konfigurationen betrachten wir diejenigen, bei denen, sagen wir Γ_l, entweder von einem bestimmten polymeren Molekül der Sorte 1 oder von monomeren Molekülen besetzt ist. Dies führt zu einer der Gl. (11) entsprechenden Beziehung. Wenn wir auf diese Weise die verschiedenen Gruppen und ihre Besetzung durch ein bestimmtes polymeres Molekül der betreffenden Sorte oder eine gewisse Zahl von monomeren Molekülen betrachten, erhalten wir einen Satz von Gleichungen vom Typ der Gl. (11). Wir haben somit das Gleichungssystem

$$\frac{g(N_i, N_j, N_l, \ldots N_1 - r_l}{g(N_i, N_j, N_l - 1, \ldots N_1)} = \varrho_l \frac{N_1^{r_l}}{N_l (\Sigma_k q_k N_k)^{r_l - 1}} \quad \text{(für alle } l\text{)}$$

wo ϱ_l unabhängig von den N_i ist und die Summierungen über alle Molekülarten zu erstrecken sind. Dies führt, in analoger Weise wie Gl. (11) zu Gl. (13), auf ein System von partiellen Differentialgleichungen.

$$\left[\frac{\partial}{\partial N_l} \ln g(N_i)\right]_{N, N_k} = r_l \ln [N - \Sigma_k' r_k N_k] - \ln N_l - (r_l - 1) \ln [N - \Sigma_k' (r_k - q_k) N_k] + \ln \varrho_l \quad \text{(für alle } l\text{)} \quad (24)$$

Hier bedeutet der Index an dem Differentialquotienten, daß die partielle Ableitung für konstantes N und konstante Werte aller übrigen Molekülzahlen (d. h. für alle $k \neq l$) zu nehmen ist. Der Strich an dem Summenzeichen besagt, daß die Summe über alle k, für welche das entsprechende N_k eine unabhängige Variable des Systems ist, zu bilden ist.

Die Bedingungen für die Integrabilität dieses Systems von partiellen Differentialgleichungen lauten

$$\frac{\partial g_k}{\partial N_i} = \frac{\partial g_i}{\partial N_k} \quad \text{(für alle } i, k\text{)} \quad (25)$$

Dies erfordert, daß

$$r_k \frac{r_i}{N - \Sigma_j r_j N_j} - (r_k - 1) \frac{r_i - q_i}{N - \Sigma_j (r_j - q_j) N_j}$$

und der entsprechende durch Vertauschung von i und k entstehende Ausdruck für alle i und k gleich sind. Daraus folgt, daß

$$(r_k - 1)(r_i - q_i) = (r_i - 1)(r_k - q_k) \quad \text{(alle } i, k\text{)} \quad (26)$$

sein muß, das heißt, $(r_i - 1) / (r_i - q_i)$ muß unabhängig von i sein (für alle i). Bei Berücksichtigung von Gl. (1) und (2) sieht man, daß diese Bedingung stets erfüllt ist, wenn die Mischung nur glatte und verzweigte Ketten enthält. Die Integrationskonstante wird dadurch bestimmt, daß für den Fall, daß nur zwei Komponenten vorliegen, der Kombinationsfaktor sich auf Gl. (17) oder (23) reduzieren muß. Für den erwähnten Fall liefert dann die Integration des Gleichungssystems (24)

$$\ln g(N_i) = \sum_i \ln N_i! + \frac{1}{2} z \ln (\sum_i q_i N_i)! - \left(\frac{1}{2} z - 1\right) \ln (\sum_i r_i N_i)! + \sum_i \ln \varrho_i \quad (27)$$

Für geschlossene Ringe gilt

$$\frac{r_i - 1}{r_i - q_i} = \frac{1}{2} z \frac{r_i - 1}{r_i} \quad (28)$$

und die Bedingung für die Integrabilität der Differentialgleichungen (24) ist nicht allgemein erfüllt, sondern nur dann, wenn entweder nur zwei Komponenten vorhanden sind oder bei mehr als zwei Komponenten (unter denen sich eine polymere Komponente mit ringförmigen Molekülen befindet), wenn alle übrigen Komponenten aus monomeren Molekülen bestehen. Im allgemeinen Fall einer Mischung aus vielen, darunter mehreren polymeren Komponenten, von denen wenigstens eine aus ringförmigen Molekülen besteht, ist es somit nicht möglich, den Wert von $g(N_i)$ mathematisch exakt abzuleiten.

Für praktische Zwecke kann der Kombinationsfaktor jedoch auch in diesen Fällen berechnet werden. Da der Parameter r sehr groß (von der Größenordnung 10^3) ist, unterscheidet sich (r-l)/r dann kaum von eins. Man kann daher mit einem zu vernachlässigenden Fehler in Gl. (28) (r-l)/r durch eins ersetzen. Der dadurch eingeführte Fehler ist nicht größer als der ohnehin durch das Modell bedingte. In dieser Näherung kann Gl. (27) auch auf Gemische, die ringförmige Moleküle enthalten, angewandt werden.

5. Freie Energie und Entropie der Verdünnung

Die freie Energie der Mischung, die von den konfigurativen Eigenschaften der Gesamtheit abhängt, kann aus dem Kombinationsfaktor abgeleitet werden. Für eine binäre Mischung aus monomeren und polymeren Molekülen erhält man

$$\frac{\Delta G}{k\,T} = \ln N_1! - \frac{r_i - 1}{r_i - q_i} \ln \frac{(N_1 + q_i N_i)!}{(q_i N_i)!} + \frac{q_i - 1}{r_i - q_i} \ln \frac{(N_1 + r_i N_i)!}{(r_i N_i)!} \qquad (29)$$

Dabei ist angenommen, daß die polymeren Moleküle in der Lösung die gleiche innere Beweglichkeit wie in der reinen Substanz besitzen. Daß diese Annahme gemacht wird, ist in meinen ersten Arbeiten zu diesem Thema klar ausgesprochen. (s. Zitat (2), S. 63) Obschon sie für viele Systeme gelten wird, muß ihre Berechtigung in jedem Falle geprüft werden. Eine obere Grenze für ϱ in Lösungen ist $z(z\text{-}1)^{r-2}$, und eine untere Grenze für den Wert von ϱ in der reinen Substanz ist eins. Der Term, der auf der Abhängigkeit der Beweglichkeit der polymeren Moleküle von der Konzentration beruht, kann daher maximal einen Beitrag

$$N_r \ln z\,(z-1)^{(r-2)}$$

liefern. Dieser Term läßt sich mit den übrigen vergleichen, die in dem Kombinationsfaktor auftreten, z. B. mit

$$\frac{q-1}{r-q} \ln (N_1 + r\,N_r)!$$

Das Verhältnis dieser beiden Größen ist

$$\frac{r-q}{q-1} \frac{N_r}{N_1 + r\,N_r} \frac{(r-2)\ln(z-2) + \ln z}{\ln (N_1 + r\,N_r)}$$

Das ist für alle physikalischen möglichen Werte von z

$$< \frac{r-q}{q-1} \frac{\ln (z-2)}{\ln (N_1 - r\,N_r)}$$

Für große Werte von r und $z = 8$ ist dieses Verhältnis ungefähr 1%. Ein solcher Vergleich, der zeigt, daß dieser unmittelbare Einfluß[3]) der Beweglichkeit nur einen im Verhältnis zu den übrigen kleinen Term zum Kombinationsfaktor liefert, ist jedoch noch keine vollständige Antwort auf die Frage. Die exakte Berechnung der Zahl der Konfigurationen einzelner polymerer Moleküle, die eine gewisse Zahl von Segmenten enthalten und innere Beweglichkeit besitzen, ist bisher nicht versucht worden. Sie scheint ein Abzählungsproblem zu sein, das nur mit Hilfe einer geeigneten Rechenmaschine gelöst werden kann. Der Einfluß der Beweglichkeit der polymeren Moleküle muß für jedes physikalisches System, das untersucht wird, geprüft werden. In diesem Abschnitt ist jedoch für den Vergleich zwischen Theorie und Experiment die theoretische Formel (29) benutzt worden unter der Annahme, daß die polymeren Moleküle in der reinen Substanz und der Lösung die gleiche Beweglichkeit besitzen.

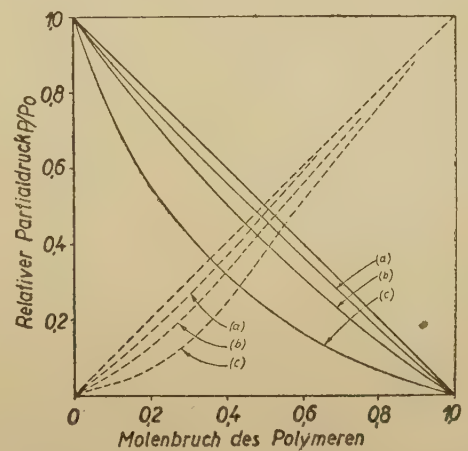


Abb. 1 Einfluß der Molekülgröße in dem Gemisch auf den Dampfdruck. Die geraden Linien entsprechen der idealen Lösung; Kurven (a) dem Gemisch Dimere-Monomere, (b) Trimere-Monomere und (c) einem Gemisch von 10-gliedrigen Ketten mit Monomeren. Die ausgezogenen Kurven geben die Partialdrucke des Lösungsmittels (Monomeren) und die gestrichelten Kurven die der Polymeren

Die Dampfdruckgleichungen lassen sich unmittelbar aus der freien Energie ableiten. Sie sind für kleine r in Abb. 1 dargestellt in welcher der Dampfdruck gegen den Molenbruch[4]) des Polymeren aufgetragen ist. Man sieht aus diesem Diagramm, daß der Größeneffekt für sich allein schon recht beträchtliche Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösung verursachen kann, selbst wenn jedes polymere Molekül nur eine kleine Zahl von Segmenten enthält. In Abb. 2 ist die theoretische Dampfdruckkurve mit den experimentellen Resultaten für die Systeme Polystyrol-Benzol und Kautschuk-Benzol verglichen. Die theoretische Kurve gibt die Abweichungen vom idealen Verhalten gut wieder. Es ist klar, daß in hochmolekularen Lö-

[3]) Die Abhängigkeit der inneren Beweglichkeit der polymeren Moleküle von der Konzentration kann auch die Koeffizienten der übrigen Terme in Gl. (29) beeinflussen. Dies spielt eine wichtige Rolle in sehr verdünnten Lösungen.

[4]) Da diese Kurven in Abhängigkeit vom Molenbruch gezeichnet sind, lassen sie das asymptotische Verhalten des Dampfdruckes in sehr verdünnten Lösungen nicht erkennen. Hierfür muß der Dampfdruck gegen den Volumenbruch aufgetragen werden, wie es in Abb. 2 geschehen ist.

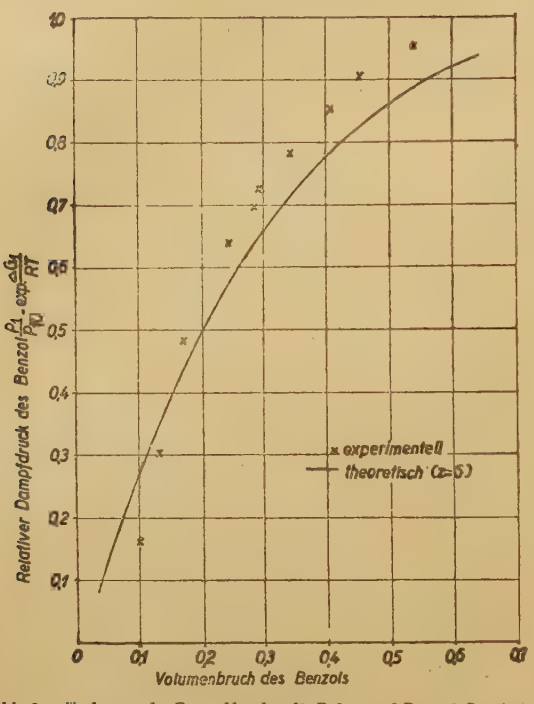


Abb. 2a Änderung des Dampfdruckes für Polystyrol-Benzol-Gemische

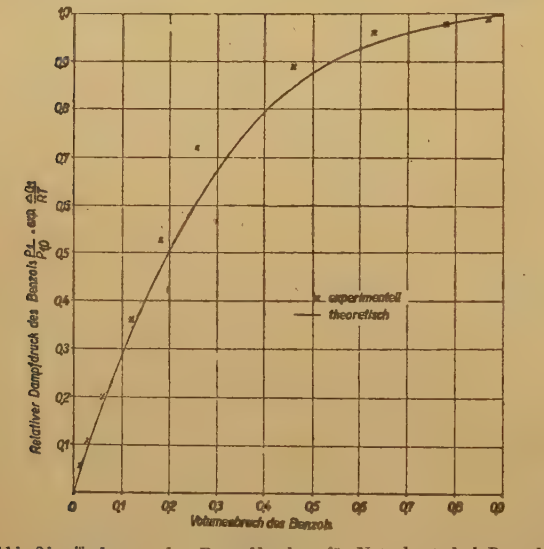


Abb. 2b Änderung des Dampfdruckes für Naturkautschuk-Benzol Gemische

sungen der größere Teil der Abweichungen vom Henryschen und Raoultschen Gesetz auf der sehr verschiedenen Größe und Gestalt der Moleküle beruht. Die Dampfdruckkurve ermöglicht einen Vergleich der experimentellen und berechneten freien Energie.

Die Mischungswärme des Systems Kautschuk-Benzol ist ebenfalls experimentell bestimmt worden. Die Werte streuen ziemlich stark; sie lassen aber erkennen, daß mit abnehmendem Volumenbruch des Polymeren auch der Wert von $\Delta H_1/v_r^2$ (ΔH_1 = Verdünnungswärme v_r = Volumenbruch des Polymeren) beträchtlich abnimmt. Aus diesen Werten der Mischungswärme und den den Werten der Freien Energie, die aus Dampfdruck- und osmotischen Messungen berechnet sind, lassen sich experimentelle Werte der Verdünnungsentropie berechnen und mit den theoretischen Werten vergleichen. Für Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln ist die Verdünnungsentropie in Abb. 3 dargestellt. Die theoretische Kurve für $z = \infty$ ist nur gezeichnet worden, um zu zeigen, daß die Kurven für beliebige z-Werte in vergleichsweise engen Grenzen liegen. Die geglätteten Werte für Kautschuk-Benzol sind in Abb. 4 durch die ausgezogene Kurve dargestellt, die theoretischen durch die gestrichelte Kurve. Man bemerkt, daß die experimentelle Kurve bei einem Volumenbruch von ca. 0,25 einen Wendepunkt besitzt und

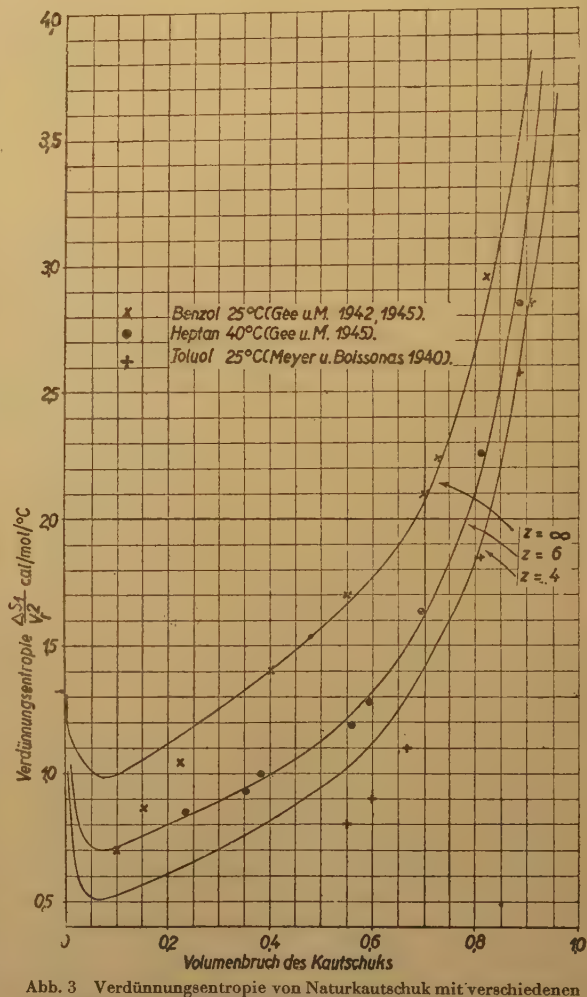

x Benzol 25°C (Gee u. M. 1942, 1945).
• Heptan 40°C (Gee u. M. 1945).
+ Toluol 25°C (Meyer u. Boissonas 1940).
z = ∞
z = 6
z = 4
Verdünnungsentropie cal/mol/°C
Volumenbruch des Kautschuks

Abb. 3 Verdünnungsentropie von Naturkautschuk mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die ausgezogenen Kurven sind aus der Theorie für die angegebenen Werte von z errechnet

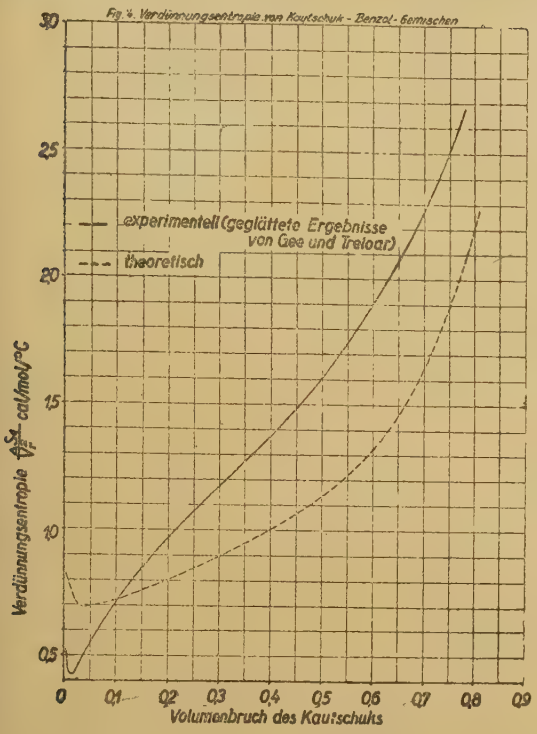


Fig. 4. Verdünnungsentropie von Kautschuk - Benzol - Gemischen
experimentell (geglättete Ergebnisse von Gee und Treloar)
theoretisch
Verdünnungsentropie cal/mol°C
Volumenbruch des Kautschuks

Abb. 4. Verdünnungsentropie von Kautschuk-Benzol-Gemischen

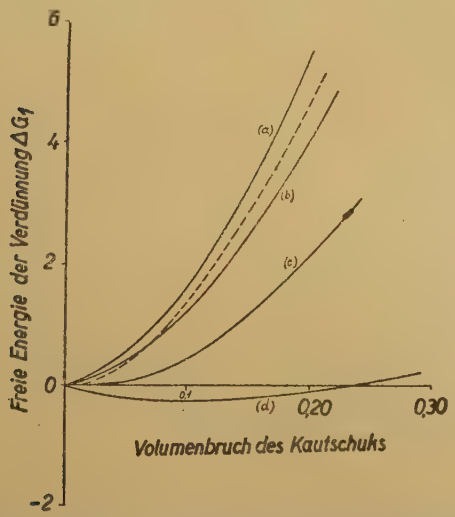


Abb. 5 Freie Energie der Verdünnung für ein System aus Polymerem Lösungsmittel. Die gestrichelte Kurve gibt die geglätteten experimentellen Daten für Kautschuk-Benzol-Gemische; Kurve (a) z = 5, w = 156 cal.; (b) z = 4, w = 218 cal.; (c) z = 4, w = 358 cal.; (d) z = 4, w = 536 cal.

einen scharfen Abfall zeigt, von dem die Theorie keine Andeutung gibt. Dies ist die wesentliche Diskrepanz zwischen der oben entwickelten Theorie und den experimentellen Ergebnissen.

Zunächst schien die wahrscheinlichste Ursache dieser Diskrepanz, zumal in Anbetracht der guten Übereinstimmung der Freien Energie, die Vernachlässigung der Mischungswärme zu sein. Dieser Punkt ist im Einzel-

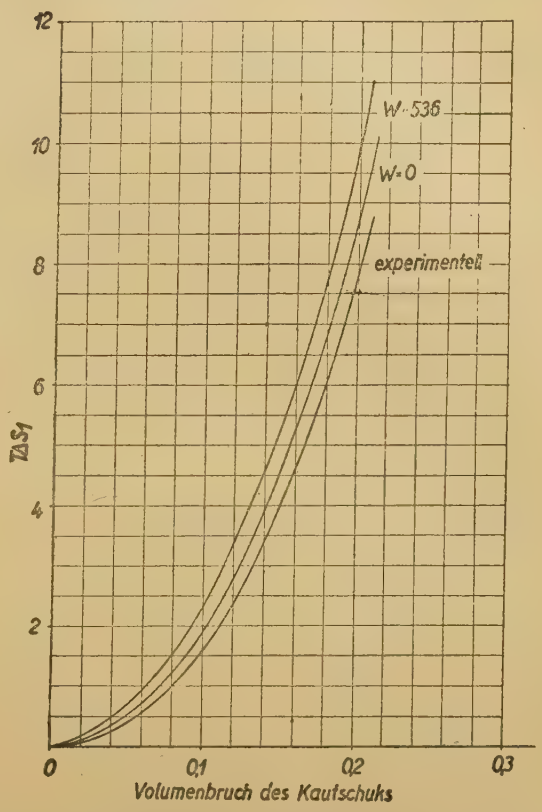


Abb. 6 Verdünnungsentropie von Kautschuk-Benzol-Gemischen in dem Gebiet der verdünnten Lösung

nen von Orr sowie Guggenheim (9) geprüft worden, aber es war nicht möglich, damit die experimentellen Ergebnisse zu erklären. In Abb. 5 sind einige der berechneten Kurven dargestellt, die gestrichelte Kurve gibt die experimentellen Daten für Kautschuk-Benzol. Dieses Diagramm zeigt, daß der höchste überhaupt mögliche Wert der Mischungsenergie ca. 500 cal ist. Mit diesem Wert kann der maximale Einfluß der Mischungswärme auf die Ergebnisse berechnet werden. In Abb. 6 sind die experimentellen Daten für sehr verdünnte Lösungen verglichen mit den theoretischen Kurven für zwei Fälle — wenn die Mischungsenergie vernachlässigt wird und wenn ein Wert von ca. 500 cal dafür angenommen wird. Es ist klar, daß die Berücksichtigung der Mischungsenergie die experimentellen Ergebnisse nicht erklärt. Tatsächlich gibt die ursprüngliche Theorie, welche die Mischungsenergie vernachlässigt, sogar eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die kompliziertere Theorie. Verschiedene andere mögliche Ursachen für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment sind geprüft worden, insbesondere die Unzulänglichkeiten des benutzten physikalischen Modells.

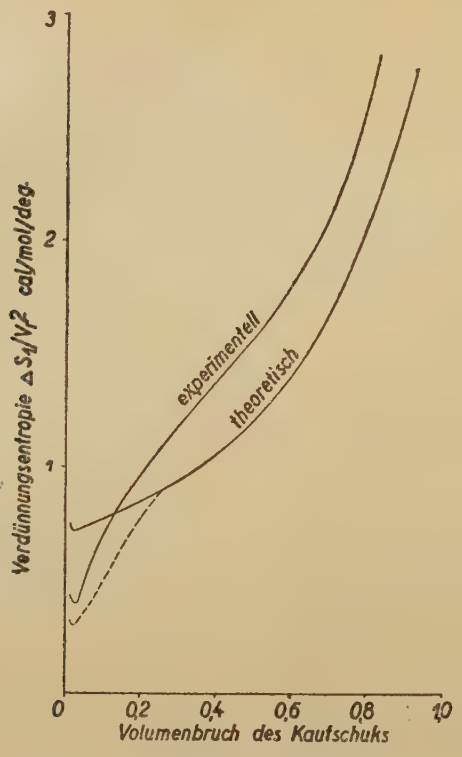


Abb. 7 Einfluß der Verknäuelung der polymeren Moleküle auf die Verdünnungsentropie

Ich will darauf nicht im Einzelnen eingehen, da sich herausgestellt hat, daß sie insgesamt nur einen zu vernachlässigenden Einfluß ausüben und nicht geeignet sind, die experimentellen Ergebnisse zu erklären.

Es gibt jedoch einen wichtigen Zug der Theorie, der eine nähere Beachtung verdient. Bei allen statistischen Methoden zur Bestimmung der Verteilungsfunktion wird angenommen, daß die konfigurativen Eigenschaften der einzelnen polymeren Moleküle unabhängig von der Konzentration sind. Bei mäßigen Konzentrationen werden die polymeren Moleküle in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt und miteinander verschlungen sein. Tatsächlich nimmt die Theorie stillschweigend an, daß dieses Bild für alle Konzentrationen gültig ist.

Es ist indessen wahrscheinlich, und diese Ansicht wird durch verschiedene experimentelle Ergebnisse unterstützt, daß in sehr verdünnten Lösungen die polymeren Moleküle danach streben, sich voneinander zu trennen, sich zu verknäulen und isolierte Knäuel zu bilden. Es ist wahrscheinlich, daß die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment auf dieser Änderung der konfigurativen Eigenschaften der einzelnen polymeren Moleküle mit zunehmender Verdünnung beruht (10). Wird die Verdünnungsentropie als Funktion des Volumenbruches des hochpolymeren Stoffes dargestellt, so folgt aus Gl. (29)

$$-\frac{\Delta S_1}{R} = \ln(1 - v_r) - \frac{r-1}{r-q} \ln\left(1 - \frac{r-q}{r} v_r\right) \quad (30)$$

Für kleine Werte des Volumenbruches (an denen wir gerade interessiert sind) kann der Logarithmus in eine Potenzreihe entwickelt werden. Dann wird, wenn wir den Unterschied zwischen (r—1)/r und 1 für große r vernachlässigen,

$$\frac{\Delta S_1}{R} = \frac{1}{2}\frac{q}{r} v_r^2 + \frac{1}{3}\frac{q}{r}\left(2 - \frac{q}{r}\right) v_r^3 + \ldots \quad (31)$$

Die Verdünnungsentropie hängt also direkt von dem Parameter q ab. Dieser wiederum hängt, wie wir gesehen haben, von der Zahl der Nachbar-Kontakte jedes polymeren Moleküls ab. Wenn die Moleküle gleichmäßig durch die Mischung verteilt sind, hat q den durch Gl. (1) gegebenen Wert. Aus diesem Grunde werden die Koeffizienten in (31) gewöhnlich durch z und r, statt durch q und r ausgedrückt, indem man Gl. (1) benutzt. Dies ist indessen nur zulässig, wenn die erwähnte Voraussetzung der Gl. (1) erfüllt ist. Wenn die Moleküle sich verknäulen, gilt, wie zuerst Münster (4) bemerkt hat, dieser einfache Zusammenhang nicht mehr. Er findet dann einen wesentlich kleineren Wert für den Koeffizienten des quadratischen Gliedes in Gl. (31). (Das kubische Glied wurde nicht mehr berücksichtigt). In meinen ersten Arbeiten zu diesem Thema hatte ich lediglich betont, daß diese Beziehung nur gilt, wenn die polymeren Moleküle als lange Ketten gestreckt sind. Ihre Bedeutung im Zusammenhang mit der Diskrepanz bei großer Verdünnung ist mir erst viel später klar geworden. Daß die Verknäulung der Moleküle in sehr einfacher Weise berücksichtigt werden kann, wurde verschleiert durch die übliche Schreibweise der Gleichungen mit Benutzung von z statt q.

Die Verknäulung der polymeren Moleküle bewirkt, wie Münster (11) gezeigt hat, daß die Zahl der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelmolekülen und polymeren Molekülen sehr stark abnimmt. Wenn die polymeren Moleküle gestreckt sind, zeigt Gl. (1), daß die Zahl der Kontakte linear mit der Zahl der Segmente r zunimmt. Wenn sich aber die polymeren Moleküle verknäulen, ändert sich die Zahl der Nachbar-Kontakte näherungsweise mit $r^{2/3}$ (vgl. (11)). Der Einfluß dieser Tatsache auf die Verdünnungsentropie läßt sich abschätzen,

wenn diese letztere Größe wie in Gl. (31) geschrieben wird. Dies bedeutet, daß q als Funktion des Volumenbruches angesehen werden muß, die sich mit r wie $r^{2/3}$ für $v_r \to 0$ (d. h. für sehr verdünnte Lösungen) ändert, dagegen linear mit r für höhere Volumenbrüche. Die Gestalt der experimentellen Kurve für die Mischungswärme zeigt, daß die Verknäulung bei einem Volumenbruch von ca. 0,25—0,20 merklich wird. Wir haben gesehen, daß man die Änderungen der konfigurativen Eigenschaften der polymeren Moleküle am einfachsten berücksichtigt, indem man den Parameter q als Funktion des Volumenbruches ansetzt. Dies hat einen bedeutsamen Einfluß auf die Gestalt der theoretischen Kurve. In Abb. 7 sind einige vorläufige Berechnungen dargestellt. Die experimentelle Kurve und die theoretische Kurve für die einfache Theorie sind durch ausgezogene Linien dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt den Einfluß, den die Berücksichtigung der Verknäulung auf die Gestalt der theoretischen Kurve hat. Man sieht aus dem Diagramm, daß hierdurch genau der Abfall der Kurve erhalten wird, den man experimentell bei hoher Verdünnung beobachtet. Es ist zu hoffen, daß die Benutzung einer neuen Rechenmaschine, die im mathematischen Laboratorium zu Cambridge aufgestellt wird, genauere Berechnungen des Effektes ermöglichen wird. Es scheint somit, daß der größere Teil der Abweichungen hochmolekularer Lösungen vom idealen Verhalten durch Berücksichtigung der konfigurativen Eigenschaften des ganzen Systems erklärt werden kann. Das genaue Verhalten des Systems in verdünnter Lösung läßt sich durch Berücksichtigung der konfigurativen Eigenschaften der einzelnen polymeren Moleküle erklären. Es ist bemerkenswert, daß die wesentlichen thermodynamischen Eigenschaften von hochmolekularen Systemen wie Naturkautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln sich einfach auf Grund der konfigurativen Eigenschaften darstellen lassen.

Schrifttum

[1]) Miller, J. Chem. Phys. **15**, 513 (1947).

[2]) Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **38**, 109 (1942); **39**, 54 (1943).

[3]) Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **42**, 303 (1946).

[4]) Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942). Huggins, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942); Ann. N. Y. Acad. Sci. **43**, 1 (1942). Münster, Kolloid-Z. **105**, 1 (1943); Z. Naturforsch. **1**, 31 (1946); **2a**, 272, 284 (1947).

[5]) Guggenheim, Proc. Roy. Soc. (A) **183**, 203 (1944). Hildebrand, J. Chem. Phys. **15**, 225 (1947).

[6]) Miller, Austral. J. Sci. Res. (A) **1**, 319 (1948).

[7]) Miller, The Theory of Solutions of High Polymers (Oxford 1948).

[8]) Miller, Proc. Cambridge philos. Soc. **43**, 422 (1947).

[9]) Orr, Trans. Faraday Soc. **40**, 320 (1944); Guggenheim, Proc. Roy. Soc. (A) **183**, 213 (1944).

[10]) Miller, Nature (London) **163**, 838 (1949).

[11]) Münster, Makromol. Chem. **2**, 227 (1948).

Herrn Dr. A. Münster danke ich herzlich für die Übersetzung dieser Arbeit und für seine fortwährende tatkräftige Unterstützung bis zur Drucklegung.

Es ist mir eine Freude, Herrn Prof. G. V. Schulz zu danken für die Einladung zu einem Vortrag über die Theorie der hochmolekularen Lösungen und zu einer Diskussion am Institut für physikalische Chemie der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz. Diese Arbeit gibt den wesentlichen Inhalt meines Vortrages wieder, den ich dort am 6. September 1949 gehalten habe.

Aus dem Institut für Kolloidchemie und chemische Technologie der Peter Pázmány Universität in Budapest

Verlauf der elektro-osmotischen Erscheinungen im Wechselfeld

Von Z. László

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1949)

Der Verlauf der zweiseitigen osmotischen Erscheinung verändert sich wesentlich durch die Einwirkung des elektrischen Wechselfeldes, wenn wenigstens die eine Flüssigkeit aus Dipol-Molekülen besteht. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in der, durch das Feld bedingten stärkeren Molekülassoziation bzw. in den ponderomotorischen Kräften.

Experimenteller Teil

Ein prismatisches Glasgefäß wird durch eine Glasplatte in zwei Teile geteilt, in welche eine Jenaer Glasfilterplatte „G 3" von 16—16 mm eingekittet ist (Abb. 1). In beide Hälften wurde je eine vergoldete Elektrode mit Wasserkühlung eingesetzt, im I. Teil nahe zum Diafragma, im II. Teil etwas entfernter. In beiden Teilen befand sich je

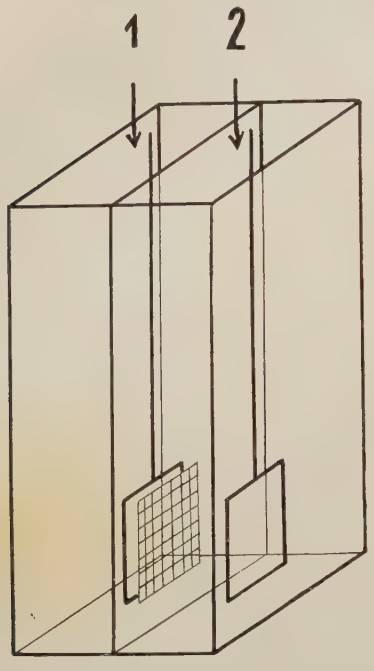


Abb. 1 Gefäß zur Osmose

ein Knochenrührer, welcher während der Messungen ständig in Drehung war. Die Spannung lieferte ein Netz-Transformator, ihr Wert wurde mit einem Braunschen Elektrometer gemessen. Der Verlauf der osmotischen Erscheinungen ohne Feld, kann in folgendem zusammengefaßt werden. Werden die Flüssigkeitshöhen dem hydrostatischen Gleichgewicht angepaßt, so tritt infolge der Vermischung ein langsamer Niveauausgleich ein. Bei anfänglich gleicher Höhe tritt zuerst das hydrostatische Gleichgewicht ein mit nachfolgendem langsamem Ausgleich.

Bei den im elektrischen Feld vorgenommenen Experimenten wurde das Dipol-Material stets in den II. Teil gegossen. Über die Hauptergebnisse unserer Beobachtungen geben wir in folgendem Rechenschaft:

a) Den Verlauf der Osmose des Nitrobenzol-Benzols schildert Abb. 2. Sie zeigt den zeitlichen Verlauf der Niveaudifferenz der zwei Flüssigkeiten bei verschiedenen Spannungen. Die Flüssigkeiten hatten anfänglich gleiche Höhen. Zuerst wollte sich das dem hydrostatischen Druck entsprechende Niveau einstellen. Dem wirkte das elektrische Feld entgegen, und das Nitrobenzol stieg höher. Bei fortschreitender Vermischung verschwand die Niveaudifferenz.

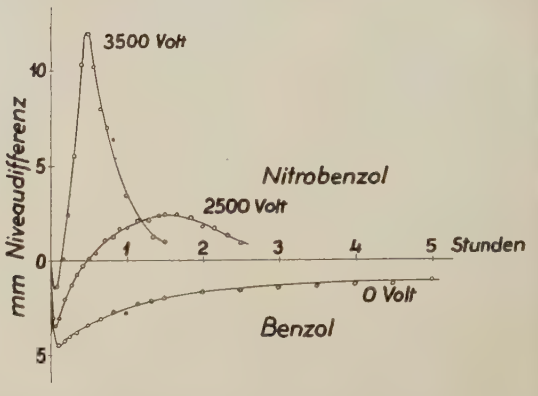


Abb. 2 Bei der Osmose des Nitrobenzol-Benzol auftretende Niveaudifferenz infolge des Einflusses verschiedener Wechselspannungen als Funktion der Zeit. Bei negativem Ordinatenwert steht das Benzol, bei positivem das Nitrobenzol höher

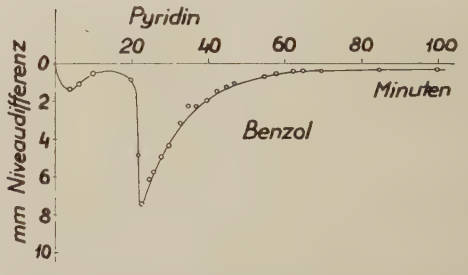


Abb. 3 Die bei der Osmose des Paares Pyridin-Benzol auftretenden Niveaudifferenzen infolge der Einwirkung einer 3500 Volt Wechselspannung als Funktion der Zeit

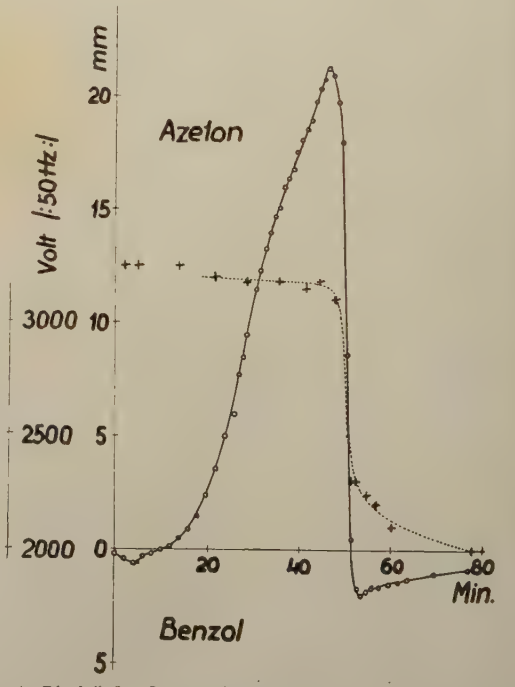


Abb. 4 Die bei der Osmose des Paares Azeton-Benzol auftretende Niveaudifferenz durch die Einwirkung der 3500 Volt Wechselspannung als Funktion der Zeit

b) Den Verlauf der Osmose des Pyridin-Benzols schildert Abb. 3. Im Gegensatz zu Obigem stieg die Benzol-Seite höher.

c) Abb. 4. zeigt den Verlauf der Osmose des Azeton-Benzol. Hauptcharakteristik der Osmose ist ein rasches Umschlagen des Niveaus, das den wiederholten Messungen gemäß, immer bei denselben Konzentrationen erfolgt.

Die geprüften Materialien gehören hinsichtlich ihres Verhaltens einem dieser 3 Typen an.

Werden die Materialien verkehrt eingegossen, also die Dipol-Flüssigkeit in den Raum I., die dipolfreie Flüssigkeit in den Raum II., so hat das Feld keinen Einfluß.

Außer Glasfilter wurden Filtrierpapier, Kollodium und Gummimembran verwendet, doch der Vorgang verändert sich nicht wesentlich. Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß bei der Größenverminderung der Diaphragmaporen die Niveaudifferenzen steigen.

d) Die Experimente wurden auch auf jene Weise durchgeführt, daß das Meßgefäß mit einer Glas- oder Bakelitplatte geteilt war, in welche ein kleines Loch (ca. 0,4 mm Durchmesser) gebohrt wurde[1]). In diesem Falle stieg bei jedem Material, abweichend von den vorhergehenden, bei

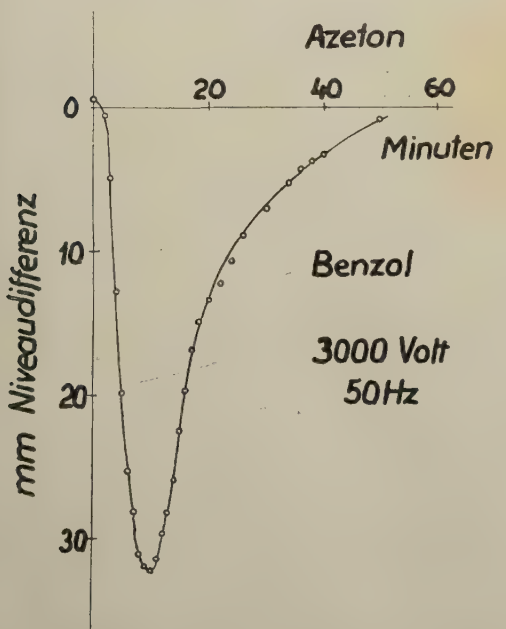


Abb. 5 Desgleichen wie Abb. 4 (3000 Volt), wenn statt einer Membran eine durchlöcherte Scheidewand eingesetzt ist

[1]) Diese Messungen vollführte Herr Bakoss.

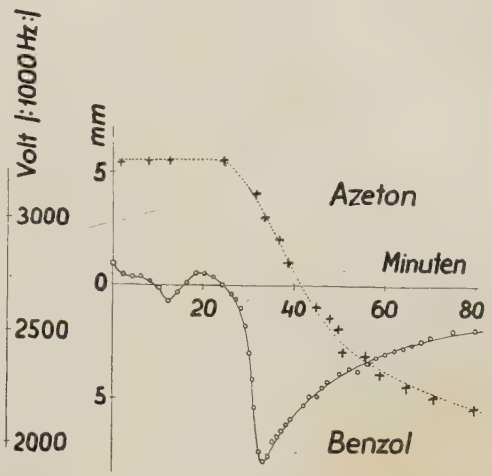


Abb. 6 Desgl. wie Abb. 4 für 3500 Volt bei 1000 Hz

Einschaltung des Feldes die Seite I. und die Niveaudifferenz verschwand langsam beim Fortschreiten der Mischung. Unsere Abb. 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Osmose des Azeton-Benzol.

Auf Grund unserer Messungen sind jedem einzelnen Fall die auftretenden Niveaudifferenzen mit dem Quadrat der Feldstärke proportional.

e) In den erwähnten Fällen wurden die Messungen auch bei 3500 Volt und 1000 Hz durchgeführt. Diese Spannung ergab ein Tonfrequenz-Generator, gekoppelt mit einem Verstärker und Hochspannungs-Transformator. Die Erscheinung zeigte im Falle c eine starke Frequenzabhängigkeit. Den Verlauf der Osmose zeigt in diesem Falle Abb. 6. Abweichend vor der mit 50 Hz Spannung durchgeführten Messung, stieg die I. Seite.

Im Falle a ist die Frequenzabhängigkeit schwach, jedoch noch wahrnehmbar. Das Nitrobenzol stieg langsamer und weniger hoch als bei einer ebenso hohen 50 Hz Spannung. In den übrigen Fällen zeigte sich keine Frequenzabhängigkeit.

Theoretischer Teil

Die wahrscheinlichste Erklärung der Erscheinung fassen wir in folgendem zusammen.

Im Falle d und b liegt die Ursache der Erscheinung in der ponderomotorischen Kraft. Aus der Elektrostatik ist bekannt, daß die Kraft im Felde zwischen zwei Kondensatorplatten bei ortsveränderlicher Dielektrizitätskonstante gegen das Medium mit

kleinerer Konstante gerichtet ist, und dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Bei der verwendeten Anordnung liegt dieser Fall vor. Da die Dielektrizitätskonstante des Dipol-Materials größer ist als jene des Benzols, strömen diese Materialien zum Benzol über. Auch der quadratische Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Steighöhe unterstützt diese Auffassung.

Der Fall a ist mit ponderomotorischen Kräften nicht erklärbar. Hier muß angenommen werden, daß durch Einwirken des Feldes aus den Nitrobenzol-Molekülen größere Molekül-Assoziations-Gruppen entstehen als ohne Feld. Da der Durchgang dieser Molekülgruppen durch das Filter auf größere Hindernisse stößt, stellt sich eine annähernd einseitige osmotische Erscheinung ein, und Benzol geht auf die Nitrobenzol-Seite über.

Der Fall c liegt zwischen diesen beiden Grenzfällen. Anfangs steigt infolge Molekül-Assoziation die Seite des Azetons. Es scheint jedoch, daß die Assoziationsgruppen des Azetons nicht so starke Bindungen besitzen, als die des Nitrobenzols. Bei Verminderung der Konzentration zerfallen oder verkleinern sich die Assoziationsgruppen, die ponderomotorischen Kräfte erlangen das Übergewicht, und die Flüssigkeit strömt auf die I. Seite über.

Wir müssen annehmen, daß sich auch im Fall d größere Assoziationsgruppen bei der Osmose des Azeton-Benzols, Nitrobenzol-Benzols bilden, doch wegen der Größe der Scheidewand-Öffnung leicht durch die Öffnung dringen können. Demnach strömt im Falle d jedes Material auf die I. Seite.

Auch der Fall e wird verständlich. Die Bindungskraft der Assoziationsgruppen ist nach dem oben erwähnten nicht groß, bereits im Falle von 50 Hz zerfallen bei kleinerer Konzentration die Assoziationsgruppen, oder werden kleiner. Bei 1000 Hz Wechselspannung kommen größere Assoziationsgruppen überhaupt nicht zu Stande, die ponderomotorischen Kräfte gelangen zum Übergewicht, und die Seite I. steigt.

Bei Nitrobenzol, wo die Bindungskraft der Assoziationsgruppen größer ist, ergibt sich kein ausgeprägter Unterschied zwischen der 1000 und 50 Hz Wechselspannung.

Zusammenfassung

Ein prismatisches Gefäß wird durch eine Glasplatte in zwei Räume geteilt und in die Glasplatte eine Membran gekittet (z. B. Glasfilterplatte). In die eine Hälfte dieses Gefäßes wird eine Dipol-, in die andere Hälfte eine dipolfreie Flüssigkeit gegossen, so daß ein hydrostatisches Gleichgewicht entsteht. Infolge gegenseitiger Osmose verschwindet langsam die Niveaudifferenz. Wird in beide Hälften je eine Elektrode eingesetzt und einige tausend Volt Wechselspannung angelegt, so verändert sich die Erscheinung der Osmose wesentlich. Je nach der Art der Dipol-Flüssigkeiten steigt die eine Seite wesentlich. Zur Erklärung werden ponderomotorische Wirkungen des Feldes auf die Dipole und Veränderungen des Assoziationszustandes herangezogen.

Ich spreche Herrn Professor A. Buzágh meinen innigsten Dank für die Anteilnahme aus, mit welcher er meine Arbeit verfolgte.

Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie Düsseldorf

Ein magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System für das Elektronenmikroskop

Von Bodo v. Borries

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Oktober 1949)

Bei den zur hochvergrößernden Abbildung dienenden Elektronenlinsen liegen die Hauptvorteile des magnetischen Prinzips in der Kleinheit der erzielbaren Brennweiten und Linsenfehler, wodurch man gute Auflösungen und Vergrößerungen und einen kompakten Bau der Geräte erzielt, sowie in der hohen Betriebssicherheit. Als Hauptvorteile des elektrischen Prinzips sind der geringe, für die Linsenerregung erforderliche Aufwand, das Fehlen jeglicher Regeleinrichtung für die Konstanthaltung der Linsenbrennweiten sowie die nur mäßigen Forderungen an die Konstanthaltung der Strahlspannung zu nennen. Wenn man nun die Erregung der Magnetlinsen nicht mit stromdurchflossenen Wicklungen, sondern durch Permanentmagnete bewirkt, so gelingt eine Verbindung der Hauptvorteile beider Linsenprinzipe insofern, als man die überlegenen optischen und betrieblichen Qualitäten des Magnetfeldes beibehält und mit ähnlich

kleinem Aufwand auskommt, wie ihn das elektrische Linsenfeld beansprucht. Lediglich die Strahlspannung muß beim magnetostatischen Elektronenmikroskop genauer konstant gehalten werden als beim elektrostatischen, doch verlangt diese Differenz der Anforderungen wegen der Kleinheit der benötigten Leistung nur wesentlich geringeren Aufwand als die Erzeugung und Konstanthaltung der Ströme elektromagnetischer Linsen. Diese haben dagegen ebenso wie die elektrostatischen Linsen den Vorzug, daß ihre Brechkraft beim Abschalten verschwindet, wodurch bei geeigneter Ausbildung das Übermikroskop zur Elektronenbeugungsapparatur umgestellt werden kann. Das magnetostatische Gerät bietet diese Möglichkeit nur bei Benutzung besonderer Vorrichtungen, die die Linsenbrechkraft in sehr weiten Grenzen zu verändern gestatten.

Wenn man jede der Vergrößerungslinsen eines Elektronenmikroskops einzeln für sich permanentmagnetisch erregt[1]), so entsteht ein äußeres Feld. Dieses erzeugt bei der Höhe der benötigten magnetischen Spannungen (einige Kiloampere) einen beträchtlichen, den Magneten stark belastenden Fluß, wirkt vor und hinter der Linse auf den Elektronenstrahl in meist unerwünschter Weise und tritt mit der Umgebung in störende Wechselwirkung. Diese Nachteile vermeidet eine Anordnung, wie sie in Abb. 1 dargestellt ist[2]). Hier versorgt der rohrförmige Magnet die beiden gezeichneten Polschuhlinsen, von denen die obere als Objektiv, die untere als Projektiv arbeitet. Das innere, durchbohrte Eisenstück, welches den Objektivtubus darstellt, führt den Südpol des Magneten an den unteren Polschuh des Objektivs und an den oberen Polschuh des Projektivs. Der Nordpol des Magneten ist dagegen unmittelbar mit dem unteren Polschuh des Projektivs und über das Systemgehäuse mit dem oberen Polschuh des Objektivs verbunden. Der Elektronenstrahl durchfällt die gleiche magnetische Spannung erst von Norden nach Süden und dann umgekehrt von Süden nach Norden. Ordnet man das Objekt außerhalb des Objektivfeldes an, so ist das Gesamtintegral der magnetischen Feldstärke längs des Abbildungsstrahls gleich Null. Es verschwindet daher die magnetische Bilddrehung zwischen Objekt und Endbild, während das — nicht sichtbare — Zwischenbild verdreht ist.

Die Fokussierung des Bildes kann man entweder ähnlich wie beim Lichtmikroskop durch achsiale Bewegung des Objekts oder durch Anpassung der Strahlspannung an den jeweils vorhandenen Objektabstand oder durch eine Widerstandsänderung im Magnetkreis des Objektivs bewirken. Zu letzterem Zwecke dient eine am Systemgehäuse angebrachte Querschnittsverminderung, die durch eine Regelmutter mehr oder weniger überbrückt werden kann.

Der elektronenoptische Abbildungsmaßstab kann durch den beweglichen Projektiveinsatz in weiten Grenzen verändert werden (vgl. die Aufnahmen Abb. 3). Die höchste Vergrößerung wird erzielt, wenn der Polschuheinsatz, der kleine Bohrung und kleinen Spalt besitzt, nach oben in den Projektiv-Hauptspalt zwischen Objektivtubus und Systemboden eingeschoben ist. Ein wesentlich kleinerer Maßstab kommt zu Stande, wenn der Einsatz nach unten geschoben ist, so daß die Ränder des Hauptspalts selbst das Projektivfeld bilden. Da sich dann die enge Bohrung des Einsatzes am Ort des Überkreuzungspunktes befindet, tritt keine Bildfeldbeschränkung auf. Die magnetische Spannung des Projektivs bleibt in allen Fällen die gleiche, so daß die Orientierung des Endbildes sich nicht ändert und die Verzeichnung stets klein bleibt. Das Endbild zieht sich bei Betätigung des Projektiveinsatzes ohne Drehung, Verzerrung, Bildfeldbegrenzung oder Schärfenänderung stetig und konzentrisch in sich zusammen.

Die Objektkammer ist ohne Schleuse ausgebildet, weil das System nur einen sehr kleinen Vakuumraum beansprucht. Das beim Kreuztisch verwendete Prinzip geht aus Abbildung 1 hervor. Die Anordnung bedient sich nur einer Vakuumdurchführung, durch die auch noch ein Antrieb für Stereo-Kippung des Objekts geführt werden kann. Der Objekttisch, in den das an einer Patrone befestigte Objekt durch die Beschickungsöffnung hindurch eingesetzt wird, ist gehalten von einer Stabfeder, die für die Verschiebung in der einen Richtung nachgibt, deren Mitte aber für die andere, rechtwinkelige Verschiebung den Drehpunkt abgibt. Die gleiche Feder sorgt im Verein mit zwei einfachen Druckfedern dafür, daß der Objekttisch an die Vorderseite des Objektivs leicht angepreßt wird und dort mit gewisser, spontane Bewegungen ausschließender Reibung

[1]) B. v. Borries, E. Ruska, J. Krumm u. H. O. Müller, Übermikroskopische Abbildung mittels magnetostatischer Linsen, Naturwiss. **28**, 350 (1940).
[2]) B. v. Borries, Die Übermikroskopie (Berlin 1949), 104.

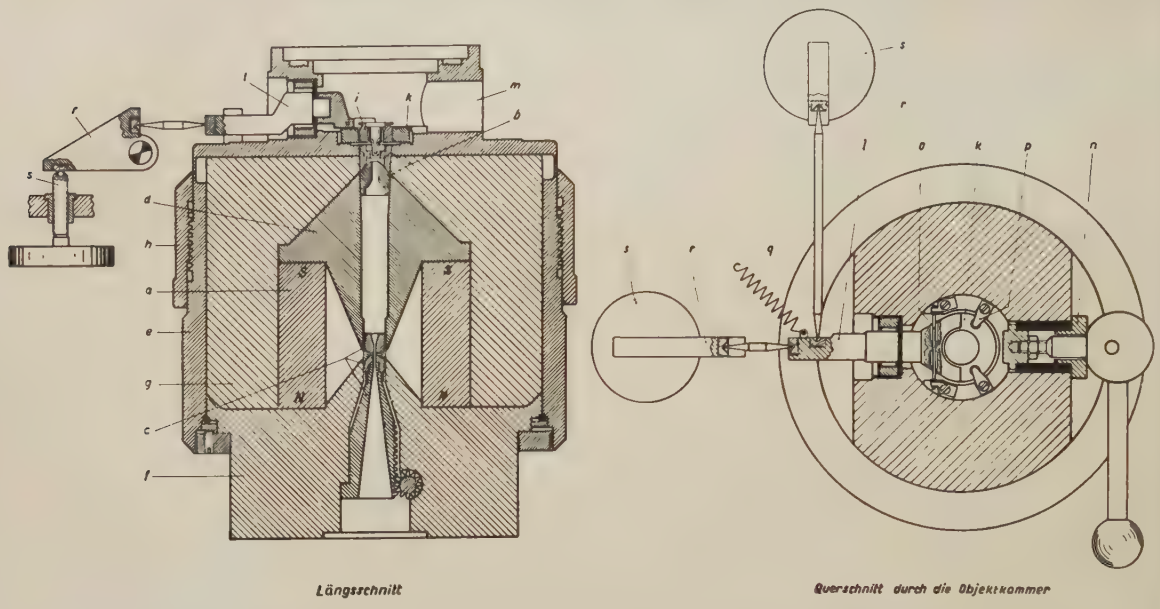


Abb. 1 Objektkammer und magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System. Schematischer Schnitt

a) Permanentmagnet b) Objektiveinsatz c) beweglicher Projektiveinsatz d) Objektivtubus e) Systemgehäuse f) Systemboden g) Füllstück h) Regelmutter i) Objektpatrone k) Objekttisch l) Vakuumdurchführung m) Beschickungsöffnung n) Vakuumverschluß o) Stabfeder p) Druckfeder q) Rückstellfeder r) Winkelhebel s) Mikrometerschraube

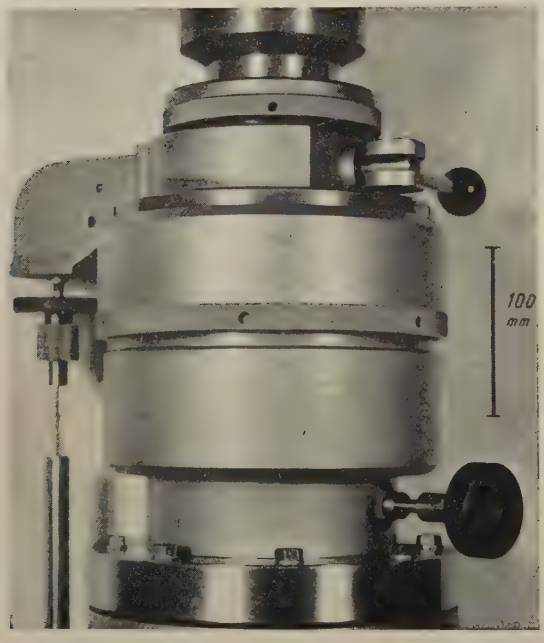


Abb. 2 Magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System. Ansicht

gleitet. Angetrieben wird der Tisch entgegen der Kraft einer Rückstellfeder von zwei über Winkelhebel und Stahlstangen wirkenden Mikrometerschrauben. Die Anordnung arbeitet gut zügig und ist unempfindlich gegen Erschütterungen.

Ein praktisch ausgeführtes System ist in Abb. 2 dargestellt. Es hat für Objektiv und Projektiv einschließlich Magnet und Füll-

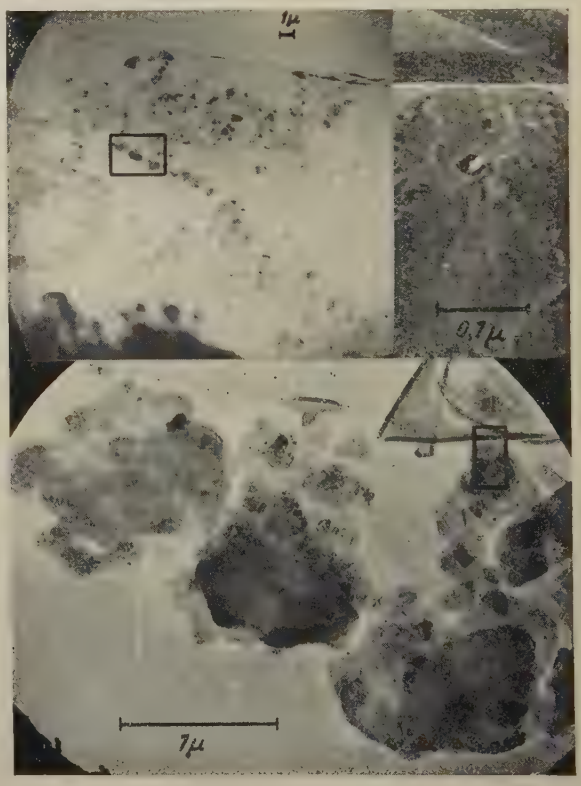


Abb. 3 Mit dem magnetostatischen System gewonnene Aufnahmen
Strahlspannung: U = 83 kV; Objekt: Tonpräparat

a. 2333/49; elektronenoptisch: 1920 : 1; Abbildung: 2000 : 1

b. 2332/49; elektronenoptisch: 17700 : 1; Abbildung: 20700 : 1

c. 2332/49; elektronenoptisch: 17700 : 1; Abbildung: 120000 : 1

stück sowie für Objektkammer mit Kreuztisch und Verschiebe-Einrichtung ein Gewicht von 50,2 kg. Bei einer Strahlspannung von $U = 83$ kV und einer Abbildungslänge von 574 mm wurde eine elektronenoptische Vergrößerung von $A = 17700:1$ erzielt, was einer Brennweite des Objektivs von etwa $f_0 = 2{,}8$ mm und einer Vergrößerungsweite des Projektivs von etwa $v_p = 1{,}0$ mm entspricht. Bei $U = 77{,}5$ kV und voller Aufmagnetisierung ergab sich $A = 24100$ ($f_0 = 2{,}3$ mm; $v_p = 0{,}9$ mm). Im Rahmen der bisher angewandten Meßgenauigkeit sind damit die bei der Vorausberechnung des Systems angestrebten Werte voll erreicht.

In Abbildung 3 sind als Beispiel Aufnahmen eines Tons in Übersicht und Detail wiedergegeben. Hieraus bestimmt sich das Auslösungsvermögen des verwendeten Polschuhobjektivs, gemessen durch die Trennung von Fresnelschen Beugungssäumen, zu 6 mμ, während bei den früheren magnetostatischen Versuchen[1]) nur 16 mμ erreicht wurden. Grundsätzlich ist zu sagen, daß das Auflösungsvermögen nicht an der Erregungsart (elektromagnetisch oder magnetostatisch), sondern an der Güte des Polschuhobjektives hängt. Nachdem nun die für hochleistungsfähige magnetische Elektronenmikroskope erforderlichen Linsenerregungen auch mittels Permanentmagneten erzielbar geworden sind, sollte sich in absehbarer Zeit auch mit magnetostatischen Geräten das Grenzauflösungsvermögen erreichen lassen.

Den Herren J. Huppertz und W. Tischer danke ich für ihre Hilfe bei der konstruktiven Durcharbeitung.

Mit der folgenden Notiz möchten wir nicht versäumen, unsere Leser mit einem besonders wichtigen Erfolg der elektronen-mikroskopischen Entwicklung vertraut zu machen, mit einer Aufnahme von G. Wyckhoff (Bethesda, Maryland, USA.), die einwandfrei einzelne, wenn auch sehr große Moleküle, zu erkennen erlaubt.

Die Herausgeber

Molekül-Gitter im Elektronen-Mikroskop

Mit 1 Abbildung

In dem Referat über die erste Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronen-Mikroskopie im April dieses Jahres [Kolloid-Z. **113,** 130 (1949)] wurde berichtet, daß es vor kurzem zum ersten Mal gelungen ist, ein Molekülgitter im Elektronen-Mikroskop sichtbar zu machen. Durch das freundliche Entgegenkommen des Bio-Physikers Ralph W. G. Wyckoff, National Institute of Health Bethesda, Maryland USA., ist es uns möglich, eine seiner schönsten Aufnahmen wiederzugeben. Das Bild auf Seite 168 zeigt in 100 000facher Vergrößerung einen kleinen Kristall-Block des durch Zentrifugierung isolierten Tabak-Nekrosis-Virus. Die weißen zu einem regelmäßigen Netz angeordneten Teilchen stellen die Moleküle mit dem Molekulargewicht 9 Millionen dar. Ihr Durchmesser beträgt 200 Å. Die Sichtbarmachung des Molekülgitters gelingt nach dem von H. Mahl angegebenen Abdruck-Verfahren und durch Verstärkung der Kontraste durch Schrägbedampfung mit Palladium.

Es ist somit möglich, die durch Röntgenstrahlen bestimmten Gitterkonstanten der pseudokubisch raumzentrierten Molekülanordnung unmittelbar durch elektronenoptische Abbildung zu kontrollieren.

G. Möllenstedt (Mosbach/Baden)

Schrifttum:

Nature, **157,** 764 (1946). Nature, **159,** 574 (1947). Nature, **161,** 760 (1948).

Abb. 1. Molekül-Gitter des Tabak-Nekrosis-Virus im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht. Vergrößerung 100 000fach

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.

Experimentelle Untersuchungen zur kritischen Kondensationstemperatur

Von Max Seddig und Günter Haase

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1949)

Einleitung

Versuche von M. Knudsen[1]) über die Kondensation von Quecksilberdämpfen an Glasoberflächen zwischen den Temperaturen von flüssigem Sauerstoff und fester Kohlensäure zeigten, daß das Glas bei einer Abkühlung auf —140° C noch jedes auftreffende Quecksilberatom festhält, während eine Erwärmung auf —130° C bereits hinreicht, um vor dem Beginn einer Kondensation wiederholte Reflexionen von Quecksilberatomen zu fordern. Die Geschwindigkeiten der auf die Glasoberfläche stoßenden Quecksilberatome entsprachen der Zimmertemperatur. Es scheint nach diesen Versuchen zwischen —130° und —140° C eine Temperatur zu geben, bei der die Kondensation des Quecksilberdampfes nahezu sprungförmig einsetzt. Man pflegt nach Knudsen von einer kritischen Kondensationstemperatur zu sprechen. Entsprechende Versuche mit anderen Dämpfen wiesen ebenfalls auf die Existenz einer kritischen Kondensationstemperatur hin. Allerdings lassen die hier angegebenen weit auseinander liegenden Temperaturgrenzen den Wert der kritischen Kondensationstemperatur ziemlich unbestimmt. R. W. Wood[2]) fand gleichfalls, daß es für die Kondensation von Metalldämpfen an einer festen Unterlage eine kritische Kondensationstemperatur geben müsse, wenn die Unterlage nicht gerade aus dem gleichen Metall besteht. Die kritische Kondensationstemperatur liegt nach Wood für Quecksilber bei —140° C und für Cadmium bei —90° C. Die kritische Kondensationstemperatur schien nach den ersten Versuchen eine für die zu kondensierende Substanz charakteristische Größe zu sein, die von den besonderen Eigenschaften der Kondensationsunterlage, also insbesondere von ihrer chemischen Zusammensetzung weitgehend unabhängig war. In späteren Versuchen wurde eine Abhängigkeit der kritischen Kondensationstemperatur von der Dampfstrahldichte festgestellt[3]). Man schloß, daß auch oberhalb der gewöhnlich angegebenen kritischen Kondensationstemperatur noch eine Kondensation möglich ist, wenn nur die Dampfstrahldichte hoch genug ist oder wenn bei geringerer Dampfstrahldichte hinreichend lange gewartet wird[4]). Aus diesem Grunde ist an dem Begriff der kritischen Kondensationstemperatur häufiger Kritik geübt worden. In früheren experimentellen Untersuchungen zur kritischen Kondensationstemperatur waren niemals die Bedingungen befriedigend erfüllt, die man stellen muß, wenn man vollkommen reine Oberflächen erzeugen will und wenn man eine Auskunft über die Wechselwirkung zwischen den Atomen des zu kondensierenden Metalldampfes und den Oberflächenatomen der Unterlage erhalten will. Es erschien deshalb angebracht, unter verbesserten experimentellen Bedingungen den Verlauf der Kondensation von Metalldämpfen an Glasoberflächen zu untersuchen.

Experimenteller Aufbau

Zur Erzeugung des Hochvakuums wurde ein Öldiffusionspumpenaggregat benutzt, das aus einer von den Verfassern entwickelten fünfstufigen Diffusionspumpe mit getrennten Siedegefäßen (Abb. 1) und zwei weiteren Diffusionspumpen (Modelle P und Q. Leybold) bestand. Vorpumpe war eine zweistufige rotierende Ölluftpumpe (Duplexpumpe, Leybold). Die Diffusionspumpen wurden mit Apiezonöl betrieben. Über dem Hochvakuumstutzen der fünfstufigen Diffusionspumpe wurde eine Kühlfalle (Abb. 1 oben) angebracht, die mit Wasser gekühlt wurde. Unmittelbar hinter dieser Kühlfalle lag in der Hochvakuumleitung eine große Schutzfalle, die mit fester Kohlensäure in Azeton gekühlt wurde und die nach Bedarf mit Aktivkohle beschickt werden konnte. Für die Erzeugung eines Hochvakuums, das besser als 10^{-6} mm Hg war, wurden als zusätzliche Pumpen Absorptionsfallen in die Hochvakuumleitung gesetzt, die mit Aktivkohle gefüllt waren und mit flüssiger Luft gekühlt wurden. Der Druck im Rezipienten konnte unterhalb 10^{-4} mm Hg fortlaufend mittels eines radiometrischen Manometers gemessen werden, welches in der gleichen Weise wie das von H. Klumb und H. Schwarz[5]) angegebene absolute Manometer als bei niedrigsten Drucken besonders empfindliche Type gebaut war. Auf der

[1]) Knudsen, M., Ann. Physik **50**, 472, (1916).
[2]) Wood, R. W., Philos. Mag. **30**, 300 (1915).
[3]) Chariton, J. u. N. Semenoff, Z. Physik **25**, 287 (1924).
[4]) Gen, M. Lebedinsky, M. u. O. Leipunsky, Physik. Z. (Sowjetunion) **1**, 571 (1932); Gen, M., Zelmanoff, J. u. A. Schalnikoff, Physik. Z. (Sowjetunion) **4**, 825 (1933); Chariton, J., Semenoff, N. u. A. Schallnikoff, Trans. Faraday Soc. **28**, 169 (1932).
[5]) Klumb, H. u. H. Schwarz, Z. Physik. **122**, 418 (1944).

des Cadmiumdampfes an der Glasoberfläche ergab sich als kritische Temperatur —80° C. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem von Wood gefundenen. Wenn das Glasplättchen sowohl vom Boden des Gefäßes G her wie auch durch die Wolframwendeln in dem Rezipienten ausgeheizt wurde, so daß es an der Oberfläche sicherlich eine Temperatur von 450° C annahm, (bei Thüringer Glas lag die Temperatur entsprechend tiefer) so lagen die Werte für die kritischen Kondensationstemperaturen beträchtlich höher. An der Glasoberfläche wurden deutlich Inseln gefunden, von denen die Kondensation ausging. Eine Vorreinigung der Glasplatte in einer elektrischen Entladung in einer Argonatmosphäre war bei diesen Versuchen auf die kritische Temperatur ohne Einfluß. Glasplättchen, an deren Oberfläche nach dem Ausheizen eine Kondensation von Cadmiumdampf stattgefunden hatte, durften auch nach einer chemischen Reinigung nicht für wiederholte Kondensationsversuche benutzt werden. Es wurde beobachtet, daß bei solchen Glasplättchen immer schon sehr bald eine Kondensation stattfand. Diese Glasplättchen enthielten also an der Oberfläche Stellen, von denen auftreffende Cadmiumatome auch oberhalb der gewöhnlich angegebenen kritischen Kondensationstemperatur festgehalten wurden. Eine solche „Impfung" der Oberfläche ließ sich bei den Glasplättchen, die nicht ausgeheizt waren und an denen erst oberhalb der kritischen Kondensationstemperatur eine Kondensation des Cadmiumdampfes stattgefunden hatte, nicht nachweissen. Im Gegensatz zu den nicht ausgeheizten Plättchen zeigen die ausgeheizten Plättchen Oberflächenplätze, an denen eine tiefere Wechselwirkung zwischen den Cadmiumatomen und den Oberflächenatomen des Glases vor sich geht. Wurde die Wasserkühlfalle und die Kohlensäurefalle aus der Hochvakuumleitung herausgenommen, so lagen die kritischen Kondensationstemperaturen etwas höher. Unter diesen Bedingungen ergaben sich gleiche kritische Kondensationstemperaturen für die Kondensation von Quecksilberdampf und Cadmiumdampf an einer Kupferoberfläche. Bei Variation der Glasart ergaben sich keine bemerkenswerten Änderungen in der kritischen Kondensationstemperatur. Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, daß unter den genannten Bedingungen immer noch eine kritische Kondensationstemperatur in dem von Knudsen angegebenen Sinne auftritt und daß diese kritische Kondensationstemperatur im allgemeinen nicht durch die spezielle Art der Wechselwirkung zwischen den Metallatomen und den Atomen der Glasoberfläche bestimmt ist. Hinweise auf eine engere Wechselwirkung finden wir in der Inselbildung und in den „Impfflecken" der sorgfältig ausgeheizten Glasoberflächen.

2. Das Hochvakuum im Rezipienten betrug etwa 10^{-8} mm Hg. Das Quecksilber in dem Vorratsgefäß befand sich wieder auf der Temperatur 20° C und das Cadmium auf Temperaturen zwischen 220° C und 290° C. An den bei Temperaturen zwischen 350° und 450° C über zwei Tage sorgfältig ausgeheizten Glasoberflächen konnte eine Kondensation des Quecksilberdampfes bis zu Temperaturen wenig unterhalb der Zimmertemperatur beobachtet werden. Bei Cadmiumdampf konnte die Kondensation bis zu etwa 200° C verfolgt werden, wenn der Rezipient von außen entsprechend hoch erhitzt wurde. Bei Temperatursenkung zeigte sich eine lebhafte Kondensation an den Wänden. Diese Versuche zeigen eindeutig, daß man bei reinen Glasoberflächen nicht mehr von einer kritischen Kondensationstemperatur sprechen darf, da man selbst bei geringer Strahldichte bei allen Temperaturen eine Kondensation erhält, bei denen man auf Grund des Gleichgewichtes zwischen der Verdampfung und Kondensation überhaupt eine merkliche Kondensation erwarten darf. Wenn wir den Begriff der kritischen Kondensationstemperatur dennoch benutzen, so geschieht das im Hinblick auf den Zustand, in dem uns gewöhnlich Glasoberflächen unter der Einwirkung der atmosphärischen Luft vorliegen. Dieser Zustand bleibt auch im Hochvakuum noch erhalten, wenn wir nicht extreme Anforderungen an die Güte des Hochvakuums und an die Vorbehandlung des Glases stellen.

Wenn man bei Erwärmung der Kondensationsunterlage in den Temperaturbereich kommt, in dem das Quecksilber flüssig wird, so zeigt sich an der Unterlage eine Tröpfchenbildung. Es bildet sich eine große Anzahl von kleinsten Tröpfchen. Wird bei den unter 1. genannten Versuchsbedingungen durch eine erhebliche Steigerung der Strahldichte eine Verschiebung der kritischen Kondensationstemperatur nach höheren Werten erreicht, so zeigen sich an der Kondensationsunterlage einige große Tropfen. Hier muß auf Versuche von M. Straumanis[6]

[6]) Straumanis, M., Z. physik. Chem. (B) **13**, 316 (1931); **19**, 63, (1932); **26**, 246 (1934).

hingewiesen werden. Straumanis fand bei der Kondensation von Zink- und Cadmiumdämpfen an der Oberfläche eines Glasrohres, daß sich Kondensationskeime auf Glas bei jeder Temperatur, sogar oberhalb des Schmelzpunktes bilden können. Es ergibt sich also, daß an nicht besonders gereinigten Glasoberflächen durch eine außergewöhnlich hohe Strahldichte und an sorgfältigst in höchstem Vakuum gereinigten Glasoberflächen schon bei sehr geringer Strahldichte bei gleicher Temperatur eine Kondensation erreicht werden kann. Zwischen diesen beiden Arten der Kondensation besteht aber ein wesentlicher Unterschied. Bei den Versuchen an reinsten Glasoberflächen in einem Hochvakuum von etwa 10^{-8} mm Hg stellte sich schon vor dem Beginn einer sichtbaren Kondensation ein beträchtlicher Anstieg der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit des Glases ein. Bei den Versuchen im schlechteren Vakuum und unter nicht so strengen Ausheizbedingungen wurde dieser Leitfähigkeitsanstieg bei Steigerung der Strahldichte vor Beginn der sichtbaren Kondensation nicht bemerkt. Nach diesen Versuchen kann man annehmen, daß der eigentlichen Kondensation, die sich später als sichtbare Erscheinung unserem Auge bietet, die Adsorption eines dünnen Quecksilberfilmes, der für unser Auge unsichtbar ist, der sich aber bei Messungen der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit bemerkbar macht, vorhergeht. Den gleichen Schluß dürfen wir für die Kondensation des Cadmiumdampfes ziehen. Die Vermutung wird durch Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Cadmiumfilmen an Glasoberflächen bestätigt. Cadmiumfilme, die an Glasoberflächen in einem Hochvakuum von 10^{-6} mm Hg unter Bedingungen niedergeschlagen wurden, unter denen auch eine kritische Kondensationstemperatur beobachtet wurde, zeigen nur eine verhältnismäßig geringe Haftfestigkeit gegenüber den bei etwa 10^{-8} mm Hg kondensierten Cadmiumfilmen. Die im schlechten Vakuum aufgedampften Cadmiumfilme lassen sich erheblich leichter von der Glasoberfläche abdampfen als die im guten Hochvakuum aufgedampften. Gleiche Zusammenhänge ergaben sich übrigens in einem anderen Zusammenhang bei einer anderen Versuchsreihe für die Kondensation von Kupfer, Zink, Blei und Magnesium an Glasoberflächen. Knudsen weist darauf hin, daß die bei seinen Versuchen an Glasoberflächen unterhalb der kritischen Kondensationstemperatur niedergeschlagenen Metallschichten eine geringe Haftfestigkeit zeigen. Der Metallbelag trennte sich von der Glaswand ab, wo er am dicksten war. Der Belag erhielt eine kleine Biegung oder Beule in die Glasröhre hinein. Nachdem sich die Beule gebildet hatte, zerriß der Metallbelag. Der Rand des Metallbelages war dünner und blieb am Glase haften. Das deutet darauf hin, daß die Adhäsion der Metallhaut an der Glasoberfläche im allgemeinen sehr gering war, so daß bei Temperaturunterschieden eine Lostrennung stattfinden konnte.

Der erste Schritt der Kondensation von Metalldämpfen an reinen Glasoberflächen ist also der, daß die Metallatome von der reinen Oberfläche eingefangen werden. Wenn sich dann erst einmal an der Glasoberfläche eine adsorbierte Metallhaut gebildet hat, so werden die weiter ankommenden Metallatome eine größere Verweilzeit an der Glasoberfläche haben. Diese größere Verweilzeit erleichtert aber gerade den Eintritt der Kondensation. Die erleichterte Kondensation von Metalldämpfen an metallischen Unterlagen höchster Reinheit zeigte J. D. Cockcroft[7]). Die Kondensation von Cadmiumdampf verlief an der Oberfläche einer Platte aus Silber, Kupfer und Glas in der gleichen Weise. Wurde jedoch im Hochvakuum ein Silberfilm auf der Schichtunterlage niedergeschlagen, so begann bei der gleichen Strahldichte, bei der die Kondensation an der Unterlage selbst noch nicht einsetzte, die Kondensation des Cadmiumdampfes auf der reinen Silberoberfläche schon während der Bildung des Silberfilmes. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen sei noch eine Bemerkung erwähnt, die A. Eucken[8]) in einem Vortrag über den „Energie- und Stoffaustausch an Grenzflächen" nach einer Diskussion der Vorgänge bei der Kondensation von Metalldämpfen an Glasoberflächen macht. Eucken weist darauf hin, daß die bisher beobachteten Erscheinungen insofern bemerkenswert sind, „als sie sich von den sonst als typisch anzusehenden Beispielen für Adsorptionserscheinungen in einem charakteristischen Punkte unterscheiden: Bei letzteren sind die Adsorptionsdrucke erheblich kleiner als die Dampfdrucke der reinen Substanzen, dementsprechend pflegt die Adsorptionswärme erheblich größer zu sein als die Verdampfungswärme. Hier aber sind umgekehrt die Adsorptionsdrucke p um viele Zehnerpotenzen größer als die Dampfdrucke, und die

[7]) Cockcroft, J. D., Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 293 (1928).

[8]) Eucken, A., Naturwiss. **25**, 214 (1937)

Adsorptionswärmen sind 5—7 mal kleiner als die Verdampfungswärmen. Vom Standpunkt der bisher vorliegenden Theorien der Adsorption, nach denen die Adsorptionswärme etwa (größenordnungsmäßig) der Hälfte des geometrischen Mittelwertes aus der Verdampfungswärme des Adsorbens und des Adsorbates gleichzusetzen ist, kann dieses Ergebnis nur so gedeutet werden, daß hier die Adsorption garnicht an dem eigentlichen Unterlagematerial, sondern an einer auf diesem adsorbierten Schicht einer leichter flüchtigen Substanz stattfindet. Beim Glase wird wohl in erster Linie die nur schwer zu entfernende Wasserhaut in Frage kommen."

Wir glauben, unter den gewählten Bedingungen eine Entfernung der Wasserhaut erreicht zu haben. Andererseits sind wir uns wohl der Schwierigkeiten bewußt, die in der Definition einer „reinen" Glasoberfläche liegen. Über diese Frage wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Zusammenfassung

Die von Knudsen und Wood beobachtete kritische Kondensationstemperatur bei der Kondensation von Hg- und Cd-Dämpfen an gekühlten Unterlagen ist eine Größe, die keineswegs eindeutig der verdampften Substanz zugeordnet werden darf. Sowohl bei extrem hohen Strahldichten auf nicht besonders vorbehandelten Glasoberflächen, wie auch bei geringen Strahldichten auf Glasoberflächen, die in einem Hochvakuum von 10^{-8} mm Hg sorgfältigst gereinigt wurden, verliert der Begriff der kritischen Kondensationstemperatur seinen Sinn. In beiden Fällen ist aber offensichtlich der Mechanismus der Kondensation verschieden. Auf den besonders gereinigten Glasoberflächen geht bei geringer Strahldichte der sichtbaren Erscheinung der Kondensation die Bildung eines dünnen adsorbierten Metallfilmes voraus, der auf eine enge Wechselwirkung der Metallatome mit der Unterlage schließen läßt. Bei hohen Strahldichten fehlt diese Wechselwirkung.

Wissenschaftliche und technische Sammelberichte

Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen

Teil II*)

Von Kurt Brass (Prag, dzt. Lindau)

(Eingegangen am 27. August 1949)

III. Kunstseide, Zellwolle

1. Herstellung

Zwecks Gewinnung von Zellulose[135]) empfiehlt die Mooch Domsjö A. G. das zerkleinerte Holz in Wasser 1 Min. lang Ultraschallwellen auszusetzen, wodurch ein geringer Abbau der Zellulose hervorgerufen wird. Hier könnte vielleicht auch das Zellulosemehl von H. Béreau Anwendung finden[136]), das man durch Eintauchen des Zelluloserohstoffs in flüssigen Stickstoff und Zerreiben des brüchig gewordenen Holzes bekommt. — Zellulose für Kunstseide[137]) wird nach U. Gennaro von Pektin und Harz durch kombinierte mikrobiologische und mechanische Wirkung in Wasser getrennt, das den biologischen Komplex enthält. — F. Wultsch fand[138]) durch Probenahmen während des Holzaufschlusses und Totalhydrolyse der entnommenen Stoffe, daß die Depolymerisation der Zellulosemolekel erst bei Beginn der Defibration einsetzt. Mit dieser Methode läßt sich das Sulfitverfahren steuern im Sinne der Ansprüche der Kunstseide-Erzeugung. Der gleiche Chemiker beobachtete, daß das aus dem Holz stammende Mangan des Zellstoffs[139]) bei der Vorreife[140]) als Katalysator einen die Erzeugung störenden Einfluß ausübt. — An Pentosanen reiche Alkalizellulosen führen zu schwer filtrierbaren Viskosen. An Pentosanen arme Zellstoffe werden daher vorgezogen. G. Jayme und N. Nikoliew stellten nun fest[141]), daß die Pentosane und Mannane bei der Xanthogenierung zuerst in Lösung gehen und zwar rascher als Hexosane. Nach ihren Versuchen wird der Schluß gezogen, daß die Xanthogenierung von Zellstoffen morphologisch-topochemisch betrachtet werden muß. Die mangelnde Reaktionsfähigkeit wird als Folge der beim Aufschluß erhalten gebliebenen Feinstruktur der Holzfaser angesehen. — Für die Eignung einer Zellulose zur Umwandlung in vollkommen lösliches Xanthogenat (Reaktionsfähigkeit R) sind nach G. Centola und F. Pancirolli[142]) der

*) Fortsetzung aus Kolloid-Z. **113**, 110 (1949).

[135]) Chem. Zbl. **1947**, II, 636, F. P. von 1944.

[136]) Chem. Zbl. **1947**, II, 636, F. P. von 1945.

[137]) Chem. Abs. **42**, 7982 (1948) nach Textilber. **30**, 44 (1949).

[138]) Papierfabrikant **42**, 128 (1944) nach Kunstst. **37**, 56 (1947).

[139]) Angew. Chem. A. **59**, 253 (1947).

[140]) W. Hundt u. K. Vieweg, Anwendung von Natriumperoxyd oder Wasserstoffperoxyd zur Alkali-Vorreife, Text. Prax. **4**, 237 (1949).

[141]) Angew. Chem. A. **60**, 15 (1948). Arbeit von 1946, siehe auch A. Riedemann, Rayon Textile Monthly **29**, 45 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 18 (1949); u. Th. Kleinert u. V. Mössmer, Svensk Pappers.-Tidn. **51**, 541 (1948) und F. H. Theunissen, ebenda 497 nach Text. Techn. Digest **6**, 103 u. 497 (1949).

[142]) Chem. Abs. **42**, 3563 u. 3956 (1948) nach Textilber. **29**, 395 (1948).

Quellwert in Natronlauge und der Polymerisationsgrad maßgebend. Zellulosen geringer R enthalten Querverbindungen zwischen den Makromolekeln. Eine Methode zur Prüfung von R wird angegeben. — Läßt man nach G. Jayme einer sauren Vorhydrolyse von Rotbuchenholz den alkalischen Aufschluß folgen[143]), so wird neben dem wertvollen Furfurol der Vorhydrolyse ein pentosanarmer Zellstoff von hohem α-Zellulosegehalt gewonnen, der sich für Viskose-Kunstseide eignet. W. Overbeck bestätigt die Vorteile dieses Verfahrens und behauptet[144]), daß es zu Kunstseide-Zellstoffen führt, deren hohe Festigkeit sich „bis in die Seidenfestigkeit fortsetzen und erhalten könne". — Alkalizellulose kann erhalten werden durch Behandlung von Zellulose mit wässrigem kaust. Alkali in Gegenwart von Benzol oder Dioxan und Methanol oder Äthanol[145]). — Die Erzeugung einer Viskose-Zellwolle mit hoher Dehnung und Festigkeit erreicht. H. Ramsthaler durch plötzliche hohe Verstreckung sofort nach dem Austritt des Faserbändchens aus dem Spinnbad[146]). — Die Herstellung sehr starker Kunstseidefäden[147]) gelingt durch Behandlung mit Formaldehyd bei einer bestimmten Temperatur, worauf in heißem Wasser gestreckt wird. — Nach du Pont[148]) ergibt die Fällung der Viskoselösung in einer schwefelsauren Lösung von Mangan- und Zinksulfat eine besonders feste Kunstseide. — Zur kontinuierlichen Herstellung von Kunstseiden[149]) wird in den Courtaulds-Werken die umgefällte Zellulose von der Spinndüse weg zur Entschwefelung und Bleiche geleitet. Nach dem Trocknen ist sie spinnfertig. Im Nelson-Verfahren der British Lustrafil-Werke wird der Faden ohne Bleiche und ohne Entschwefelung hergestellt, was erst im fertigen Gewebe erfolgt. — Neue Lösungsmittel für Zellulose[149a]) sind nach W. F. Fowler u. Gen. bestimmte organische Verbindungen, die mit N_2O_4 mischbar sind, ohne mit ihm zu reagieren. Man kann diese Zellulose-lösungen in ein Fällmittel einfließen lassen, wodurch Fäden entstehen. — Sowohl Nadelholzzellstoff als auch Hartholzzellstoff (Eucalyptus) werden in Kanada mit Zinkhyposulfit gebleicht[149b]). —

Weitere Lit.:

H. Böhringer, Werkstoff Zellwolle, Textilber. **29,** 255 u. 289 (1948) u. Die Technik **3,** 271 (1948), sowie Chem.-Ing.-Technik **21,** 152 (1949),

G. Salzmann, Für und Wider die Zellwolle. Textilber. **29,** 149 (1948).

K. Hess, Morpholog. Faktoren in Zellulosefasern u. ihre Beeinflussung durch chem. Umsetzungen, Kunstseide u. Zellw. **27,** 37 (1948).

Ph. C. Scherer u. R. W. Phlipps, Fraktionierung eines Zellulosexanthat-Abkömmlings, Rayon & Syn. Tex. **30,** 45 (1949), nach Textilber. **30,** 306 (1949).

K. Hess u. H. Hepp, Fortsetzung des Studiums der Xanthogenierung von Alkalizellulose, Textilber. **29,** 305 u. 343 (1948).

J. P. Hollihan u. S. A. Moss, ferner J. H. McGregor u. C. Pugh, Einwirkung von Acrylnitril auf Viskose, J. Soc. Dyers Colourists **64,** 71 (1948) u. Ind. Eng. Chemistry **39,** 929 (1947) nach Textilber. **29,** 285 (1948).

O. Bryde u. B. Ranby, Molgewicht und andere Eigenschaften natürlicher Holzzellulose, Svensk Pappers-Tidn. **50,** 34 (1947) nach Text. Techn. Digest **6,** 86 (1949).

G. Jayme u. F. Finck, Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern, Chem. Zbl. **1947,** II, 413.

Texis, Gebilde aus Zellulose-Xanthogenaten, Chem. Zbl. **1947,** II, 1057.

Comptoirs des Textiles Artificielles, Verbesserte Rückgewinnung von Schwefelkohlenstoff aus Viskosefäden, J. Soc. Dyers, Colourists **64,** 160 (1948) nach Textilber. **29,** 432 (1948); s. a. H. L. van Nouhuys, Text. Techn. **6,** 521 (1949).

M. W. Bray u. J. St. Martin, Sulfatkochung von Abfallholz bestimmter Coniferen, Chem. Zbl. **1947,** II, 949.

L. E. Wise u. E. K. Ratliff, Quantitative Isolierung von Hemizellulose und die Gesamtanalyse von Holz, Chem. Zbl. **1947,** II, 1055.

2. Faser

Nach O. Kratky u. A. Sekora vermögen Dehnung, Quellung und kombinierte Behandlung von Hydratzellulose-Fäden (umgefällte Zellulose)[150]) eine Veränderung der Menge ihres kryst. Anteils[2]) nicht hervorzurufen. Der im Augenblick der Umfällung gebildete kryst. Anteil bleibt unverändert. — Schulz und Husemann[8a]) konnten aus übermikroskopischen Aufnahmen an künstlichen Zellulosefasern keine langperiodische Struktur feststellen. — Zum Einblick in die Feinstruktur verglichen O. A. Battista u. S. Coppick die Hydrolyse von natürlicher und von umgefällter Zellulosefaser[151]) und fanden, daß Lintersfaser den Endpunkt des Abbaus mit dem DP 250—300, und umgefällte Zellulose mit dem DP 50—100 erreicht. Abgebaute Linterszellulose verhält sich nach dem Umfällen wie eine nicht abgebaute. — Zur mikroskopischen Untersuchung der übermolekularen Struktur von Kunstseide[152]) benützten W. Schramek und A. Stenzel die früher schon[153]) angewendete Quellungsanalyse. Es wird dabei entweder die Außenhaut der Faser sichtbar, oder es lassen sich

---

[143]) Angew. Chem. A. **59,** 150 (1947) s. a. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Textilber. **29,** 286 (1948).

[144]) Angew. Chem. **61,** 78 u. 219 (1949).

[145]) Mooch Domsjö A.G., J. Soc. Dyers Colourists **65,** 136 (1949) nach Textilber. **30,** 222 (1949), s. a. W. H. Bradshaw u. W. R. Schmitz, Kontinuierl. Herstellg. v. Alkalizellulose, Text. Techn. Digest. **6,** 7 (1949).

[146]) Textilber. **29,** 39 (1948).

[147]) Textile Mfr. **74** (1948) nach Textilber. **30,** 176 (1949).

[148]) Textilber. **29,** 320 (1948).

[149]) Textilber. **29,** 183 (48) s. a. Text. Recorder 1947 u. Silk J. & Rayon World 1947, nach Text. Prax. **3,** 92 (1948), ferner Verfahren der American Viskose, Textile Age **12,** 50 (1948) nach Text. Techn. Digest **6,** 175 (1949).

[149a]) J. Amer. chem. Soc. **69,** 1636 (1947), nach Textilber. **30,** 175 (1949).

[149b]) Chem.-Ing.-Technik **21,** 289 (1949).

[150]) Kolloid-Z. **108,** 169 (1944) nach Kunststoffe **37,** 17 (1947).

[151]) Text. Res. J. **18,** 419 (1947) nach Textilber. **29,** 109 (1948).

[152]) Textilber. **28,** 383 u. 420 (1947).

[153]) Zellulosechemie **19,** 94 u. **20,** 38 (1942), s. a. D. Vermaas u. J. J. Hermans, Quellung von Zellulosexanthatgel in verd. Salzlösung, Rec. trav. chim. **67,** 983 (1948) nach Text. Techn. Digest **6,** 329 (1949).

Strukturen ihres Inneren erkennen. Es werden Beziehungen zwischen Eigenschaften, Aufbau und Spinnbedingungen der Fasern herzustellen versucht. — Das optische Verhalten der Faserquerschnitte untersuchte P. H. Hermans im polarisierten Licht[154]) und wies nach, daß die optische Dichte der Haut in lufttrockenen wie in gequollenen Querschnitten immer größer ist, wie die der Faserseele. — Eine erhöhte Differenzierung von Haut und Kern[155]) durch Einlagerung von Kondensationsharzen stellen G. Landells u. Mitarb. fest und erklären sie damit, daß sich vom Harz wegen der verschiedenen Packungsdichte in der Haut nur wenig, im Kern jedoch mehr ablagert. — Aus Überlegungen über die Quellungsanisotropie (Q) und Doppelbrechung (DD) kommen J. M. Preston u. R. V. Bhat[156]) zu dem Schluß, daß durch die DD die Orientierung der Faserseele und durch Q jene der Faserhaut gekennzeichnet sind. Bei isotropen Fasern ist Q=1. — H. Mark u. Mitarb. haben gefunden,[157]) daß Zellulose (Baumwollinters, Holzstoff, Viskoseseide) sehr rasch mit schwerem Wasser reagiert, wenn sie genügend bewegt wird. Der schnellen folgt eine viel langsamere Reaktion. Hydroxyle werden nicht ausgetauscht. — Die Oberfläche von umgefällter Zellulose läßt nach W. E. Roseveare u. Gen. im Elektronenmikroskop eine Netzstruktur[158]) mit Perioden der Aufbauelemente von der gleichen Größenordnung erkennen, wie sie aus dem DP und aus Röntgenbildern hervorgeht. Die Dehnbarkeit der Kunstseide wird auf Grund der Netzstruktur[159]) erklärt, die auch Ch. W. Hock im Elektronenmikroskop[160]) findet. Viskose-, Kupfer- und Azetat-Kunstseide zeigen feine Fibrillen (100 Å). Die der umgefällten Zellulosefasern sind jenen der natürlichen Zellulose ähnlich[9]). Kupferkunstseide ist glatt, Viskoseseide rauh mit netzartigem Muster[159]).

Weitere Lit. zu 2:

A. Sippel, Veränderung von Reißfestigkeit und DP von Zellulosekunstfasern durch Bestrahlung im Zusammenhang mit dem molekularen Feinbau, Kolloid-Z. **112**, 80 (1949).

3. Schädlinge der Kunstseide und ihre Bekämpfung

Gegen Saprophyten[12]) ist Zellwolle weniger anfällig als Baumwolle. Es ist nicht möglich, Zellwolle dauerhaft gegen bakterielle Schäden zu schützen, auch nicht durch Chromierung. — Nach E. Laibach frißt das Silberfischchen (lepsima saccharina)[161]) Viskose- und Kupferkunstseide, nicht aber natürliche Zellulose oder Azetatseide, weil der Abbau der ersteren so weit vorgeschritten ist, daß seine Produkte einen Fraßreiz ausüben. Als Gegenmittel wird Dichlor-diphenyl-trichloräthan (DDT) empfohlen[162]). — Fäulnis der Zellwolle kann nach H. Wenderoth bekämpft werden[163]) durch eine Behandlung mit der wässrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von Pyridin auf Hexandiol-dichlormethyläther. — Eine Laboratoriumsmethode zur Bestimmung des Widerstandes gegen Fungus-Angriff[164]) empfiehlt G. C. Wade.

4. Waschen, Bleichen

Über die Art und Größenordnung der waschtechnisch in Betracht kommenden äußeren Oberfläche von Fasern[165]) berichtet W. Kling. Die Abweichung der Oberfläche von dem angenommenen Zylinder wird berücksichtigt, ebenso für Kunstseiden der mizellare Feinbau. — Systematische Versuche von A. Schaeffer zur Erfassung der Vorgänge beim üblichen Waschen[29]) führten zur Erkenntnis[166]), daß die Behandlung von Kunstseide (Zellwolle) in siedenden Lösungen unterbleiben muß. Die Schädigung der Faser kann beschränkt werden durch Ersatz eines Teiles des Alkalis durch Wasserglas und Zusatz von Magnesiumsilikat als Stabilisator[167]) für Wasserstoffperoxyd. Nach längerer Behandlung von künstlichen Zellulosefasern in siedender Sodalösung konnte Wasserstoffperoxyd nachgewiesen, Erniedrigung des DP und Vermehrung der Carboxylgruppen der Zellulose festgestellt werden. Ein diesem Abbau entsprechendes Formelschema wird angegeben. — Das Vergilben gebleichter Kunstseide veranlaßte Pinte und Pierret Natriumhypochlorit, -chlorit, -perborat und Wasserstoffperoxyd in vergleichenden Bleichproben zu untersuchen[168]). Gemessen wurden Abbau, Weißgehalt und Farbstoffaufnahme. Chlorit gibt in jedem Fall ein ebenso reines Weiß wie Hypochlorit, aber Abbau und Neigung zum Vergilben sind geringer. — Das Bleichen der Zellwolle kann nach W. Hundt[169]) qualitativ gleichwertig mit Hypochlorit oder mit Peroxyd erfolgen. Das letztere als Einstufenverfahren hat seine Vorteile gegenüber dem ersteren, das einer Nachbehandlung bedarf. — Die durch unsachgemäßes Bleichen der Kunstseide sich bildenden Oxydationsprodukte der Zellulose, die saure Gruppen enthalten, verbinden sich mit Aminen und Diaminen, besonders mit Benzidin (siehe E. Steinhilber, Diss. Stuttgart 1927). Dies kann zum Nachweis von Schädigungen benützt werden[149]). — Forschung und Technik des Bleichens von (Natur- und) Kunstfasern behandelt E. Klenk[170]).

---

[154]) Textilber. **28**, 363 (1947).
[155]) J. Text. Inst. **39**, 148 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 734 (1948).
[156]) J. Text. Inst. **39**, 211 (1948) nach Text. Prax. **3**, 361 (1948).
[157]) J. Amer. chem. Soc. **70**, 1107 (1948) nach Text. Techn. Digest **5**, 387 (1948) s. a. Textilber. **28**, 363 (1947).
[158]) Text. Res. J. **18**, 114 (1948) nach Textilber. **29**, 317 (1948).
[159]) W. T. Astbury, Die Wissenschaft von den Fasern, Text. Prax. **4**, 3 (1949).
[160]) Text. Res. J. **18**, 366 (1948) nach Textilber. **30**, 81 (1949).
[161]) Textilber. **29**, 397 (1948) u. **30**, 295 (1949).
[162]) Mech. Eng. 1947 nach Text. Prax. **2**, 381 (1947).
[163]) Textilber. **29**, 350 u. **30**, 205 (1949).
[164]) J. Australian Council Sci. & Ind. Res. **20**, 445 (1947) nach Text. Techn. Digest **6**, 68 (1949).
[165]) Textilber. **28**, 427 (1947).
[166]) Text. Prax. **3**, 115, 147 u. 392 (1948).
[167]) Als Stabilisatoren kommen auch Alkylsulfate und Fettsäurekondensationsprodukte (wie „Igepal") in Frage, s. a. Mathieson Alkali Works, Textilber. **29**, 217 (1948).
[168]) Rev. Ind. Text. Belge **4**, 12 (1948) nach Textilber. **29**, 395 (1948).
[169]) Text. Prax. **4**, 26 (1949) und die Anwendung von Chlorit in der amerikan. Kontinue-Bleiche von Kunstseide und Zellwolle, Text. Prax. **4**, 456 (1949), sowie E. S. Pierce, Amer. Dyestuff Reporter **37**, 110 (1948) nach Textilber. **30**, 110 (1949).
[170]) Text. Prax. **4**, 125 (1949).

5. Zustandekommen von Färbungen

Quantitative Untersuchungen über das Färben der Viskosekunstseide unternahmen G. L. Royer u. Gen. mittels eines „Dyeometers". Das Gerät erlaubt, in jeder Stufe des Färbevorganges exakte Messungen durchzuführen[171]). — Die Färbungen substantiver Farbstoffe[172]) betrachtet H. Gerstner als Ausflockung von zwei Kolloiden, indem die positiv geladenen Farbstoffmizelle von der negativ geladenen Faser angezogen werden, worauf Adsorption an die Oberflächen der Zellulose eintritt. Auch können kolloid lösliche Proteinabkömmlinge als Hilfsmittel angewendet werden, weil sie bei p_H 6—7 lösliche Mizelle bilden und im neutralen Bad, worin Zellulose positiv geladen ist, gleichmäßige Färbungen ermöglichen. Sie beeinflussen auch günstig die Teilchengröße der Farbstoffe und ihre Dispergierung. Beim Färben der Küpenfarbstoffe verhält sich das Natriumsalz der Küpensäure wie ein direkt ziehender Farbstoff. Hier vermitteln die positiven Natriumionen die Anziehung der Farbstoffanionen durch die Faser. — Werden Viskosefasern mit gewissen Farbstoffen behandelt[173]), dann erfolgt nach P. H. Hermans anisotrope Diffusion[40]), indem das Innere erheblich schneller als die Faserhaut gefärbt wird. Eine Beziehung zwischen der Ausbreitung des Farbstoffs im Kern und der Zeit wird aufgestellt. — Über Diffusionsvorgänge in Viskoseseide beim Färbevorgang[174]) berichtet T. H. Morton. — Beim Färben eines Viskosefilms mit Chrysophenin G[175]) fanden H. A. Standing u. J. O. Warwicker, daß das Gleichgewicht abhängt vom Verhältnis der Substratmenge zum Volumen des Färbebads, weil das Vorhandensein von Carboxylgruppen im Film eine Herabsetzung des p_H im Färbebad verursacht.

6. Färbeverfahren, Farbstoffe

Das Färben mit Pigmentfarbstoffen[47]) läßt sich auch auf Kunstseiden anwenden, besonders, wenn nicht mit Farbstoffmischungen, die leicht zum Dichroismus führen, und wenn in hellen Tönen gefärbt wird. — Die neueren Verfahren zum Färben mit Indanthrenfarbstoffen hat E. Köster zusammengefaßt[176]). Sie [48.-52]) berücksichtigen den inneren Aufbau und das bedeutende Quellvermögen der umgefällten Zellulose. — Das Färben bei hoher Temperatur (113°) wurde studiert hinsichtlich Faserbeständigkeit gegen Wasser und alkalische Lösungen, Färbekraft, Diffusionsdurchdringung und Farbstoffaufnahme[177]). Kunstseide erwies sich stabil. — Ungleichmäßige Färbungen auf Viskoseseide konnten gleichmäßig gemacht werden[178]) durch Behandeln mit Alkalien und alkalischen Salzen, sowie mit β-Naphthol, das noch besser wirkte. — Weitere Literatur zu 6:

J. A. Woodruff, Färben der Viskosekunstseide in Spinnkuchen und Auswahl geeigneter Farbstoffe. Amer. Dyestuff Reporter 1947/48 nach Textilber. **29**, 217 (1948) u. Text. Techn. Digest **6**, 135 (1949) sowie Text. Prax. **4**, 144 (1949).

H. F. Creegan, Färben (Spinnkuchen) und Ausrüsten von Kunstseide, Amer. Dyestuff Reporter 1948 nach Text. Prax. **4**, 83 (1949), s. a. ebenda S. 85/86.

L. S. Thompson, Laufende Entwicklung im Färben und Ausrüsten, Amer. Dyestuff Reporter **38**, 6 u. 32 (1949) nach Textilber. **30**, 127 (1949).

R. Haller, Aufnahme von Kupfersalzen durch verschiedenerlei Fasern, Textilber. **29**, 168 (1948).

R. A. Mcfarlane u. C. C. Wilcock, Färben usw. von Fibro-Geweben (Courtaulds Viskoseseide), J. Soc. Dyers Colourists **65**, 145 (1949) nach Textilber. **30**, 321 (1949).

7. Ausrüstung

Für das Mattieren werden die bekannten Pigmente in Gegenwart eines Schutzkolloids in Emulsionen (Fett, Wachs u. a.) angewendet.[179]) Durch kationaktive Stoffe (z. B. Laurylpyridiniumsulfat) erhalten sie positive Ladung und werden von der negativ geladenen Faser gebunden. Auch die Abscheidung basischer Aluminiumsalze der Phthalsäure führt zur Mattierung. — Durch Bildung von Querbindungen[180]) mittels Formaldehyd, Glyoxal, Äthylenharnstoffe usw. kann man erreichen Wasserabweisung, Maßbeständigkeit, Widerstand gegen Knittern und Animalisierung. — Beschichtete kunstseidene Gewebe erhält M. Kehren durch Aufbringen von Lösungen oder Dispersionen synthetischer Kunststoffe.[181]) — Die Maßbeständigkeit von Kunstseide die Verminderung des Quellens und Schrumpfens und die Steigerung der Festigkeit der nassen Faser verlangten stets eine Reaktion mit den Hydroxylgruppen der Zellulose, die nicht nur mit Glyoxal, sondern auch mit Mono- und Dimethylolverbindungen, ferner auch durch „Velan"[86]) (hydrophobe Umhüllung) u. a. Einwirkungen erreicht wird[182]). — Fähigkeit zum Kräuseln in Berührung mit Wasser erhält man beim Verspinnen

---

171) J. Soc. Dyers Colourists **63**, 254 (1947) nach Textilber. **29**, 71 (1948).

172) Textilber. **29**, 27, 101 u. 103 (1948).

173) Textile Research J. **18**, 9 (1948) nach Textilber. **29**, 430 (1948).

174) Text. Rdsch. **4**, 39 (1949) nach Textilber. **30**, 174 (1949); s. a. W. Armfield u. J. Boulton, Diffusionsgeschwindigkeit zweier Farbstoffe in Kunstseide. Bezug auf Reifeprüfung der Baumwolle[6]), Text. Res. J. **4**, 212 (1949) nach Text. Prax. **4**, 410 (1949).

175) J. Text. Inst. **40**, 175 (1949) nach Textilber. **30**, 272 (1949).

176) Text. Prax. **3**, 82 (1948).

177) Amer. Dyestuff Reporter **38**, 9 (1949) nach Textilber. **30**, 127 (1949) u. Textile Research J. **18**, 598 (1948) nach Text. Techn. Digest. **6**, 56 (1949).

178) C. C. Wilcock, J. Soc. Dyers Colourists **63**, 136 (1947) nach Text. Prax. **3**, 125 (1948).

179) Textilber. **30**, 169 (1949) u. J. Werner, Text. Techn Digest. **6**, 519 (1949).

180) W. G. Cameron u. T. H. Morton, J. Soc. Dyers Colourists **1948**, 329; nach Text. Prax. **4**, 39 (1949), s. a. Über die Bedeutung der Hydroxylgruppen der Zellulose, Silk & Rayon 1948, 1547, nach Text. Prax. **4**, 79 (1949) u. betr. Animalisierung, D. Fornelli Amer. Dyestuff Reporter **1948**, 853, nach Text. Prax. **4**, 145 (1949).

181) Textilber. **28**, 99 (1947).

182) J. Epelberg, Amer. Dyestuff Reporter **35**, 343 (1946) u. Silk & Rayon **20**, 910 (1946) nach Textilber. **28**, 33 u. 141 (1947), ferner A. Abbey, Dyer **100**, 765 (1948) nach Text. Prax. **4**, 81 (1949), sowie H. Rath, Text. Prax. **4**, 135 (1949), weiterhin „Research", J. Soc. Dyers Colourists **64**, 413 (1948) nach Textilber. **30** 85 (1949) u. C. D. Weston, Textilber. **28**, 363 (1947).

einer Viskoselösung, die Zellulose und Ätznatron enthält, bei einem Salzindex von 4— 7,5[183]). — Bei Sauerstoffausschluß wird umgefällte Zellulose bei hoher Temperatur nur nach langer Dauer geschädigt. A. Feubel und F. Hilgers gewinnen eine rasch herstellbare haltbare Zellulose[184]), die im Gegensatz zu formalisierter in Cuoxam löslich und deren Quellwert bedeutend vermindert ist. — Zur Verhinderung der Verschiebung von Kette und Schuß[185]) werden Kunstharze, Kolophoniumseifen u. a. angewendet. Auch voller Griff und Reißfestigkeit werden dadurch erreicht („Appretan", „Fixoran" usw.). In Amerika wird „Syton", eine Dispersion kolloider wasserfreier Kieselsäure, dafür empfohlen. — Knirschenden Seidengriff[186]) erzielt S. Kaplan durch Butyloxäthylstearat, das in wäßriger Phase und in Gegenwart eines Schutzkolloids dispergiert wird. Zusatz eines Emulgators (z. B. Diisopropylnaphthalinsulfosäure) ist nicht ungünstig. — Wollähnlicher Griff entsteht durch Behandlung mit Kalilauge und Säuern mit Salzsäure[187]). Zellwolle wird am wollähnlichsten durch eine Ausrüstung, die Schutz gegen das Knittern verbürgt und auch wasserabstoßend wirkt. — L. Shapiro bespricht die Stabilisierung der Kunstseide[188]) mittels Harzen, Alkalien und Aldehyden, ferner die wasserabweisende und feuerfeste Imprägnierung. — Wasserdichte Kunstseidenstoffe[189]) erzeugt man durch Beschichtung mit Vinylchlorid, Maleinsäure und Vinylazetat. Es wird auch ein Verfahren angewendet[190]) das Melamin-formaldehyd-Abkömmlinge des normalen und des Iso-butylalkohols verwendet. Maßbeständigkeit und Reißfestigkeit erreichen M. Weisberg u. Gen. durch Imprägnierung mit einer wäßrigen Lösung von Hexamethylentetramin[191]), Trocknung, Abspaltung des Formaldehyds durch Besprühung mit Milchsäure und Dämpfen. — Aus Äthyleniminabkömmlingen wurden vielseitige Hilfsstoffe für die Veredlung künstlicher Fasern gewonnen[192]). So das Einwirkungsprodukt eines Isocyanats auf Äthylenimin, „Persistol" VS, das die Gewebe wasserdicht macht, und das Einwirkungsprodukt von Oxalsäurediäthylester, „Gerlon" 1, das ihre Quellung verhindert. Auch Animalisierung (siehe oben) mittels Äthyleniminabkömmlingen ist möglich. Letztere kann auch erreicht werden durch Einführung von Aminogruppen mit Hilfe von 2-Aminoäthylsulfosäure[193]). — Mit Küpenfarbstoffen gefärbte Viskosekunstseide kann gegen den Abbau durch Licht[30]) [194]) geschützt werden durch Behandlung mit angesäuertem Formaldehyd in Gegenwart eines Katalysators und von etwas Thioharnstoff. — Kühle Kleidung[105]). Es gibt direkt ziehende Farbstoffe und Entwicklungsfärbungen für Kunstseide, die eine günstige Reflektion des infrarorten Anteils der Sonnenstrahlung aufweisen und sich daher für kühlende Kleidung eignen. —

Weitere Literatur zu 7:

Heberlein & Co., A. G. Transparenteffekte auf umgefällter Zellulose, Text. Prax. **4**, 198 (1949).
Das Schlichten, siehe Lit. 72) u. Text. Prax. **3**, 59 (1948).
E. Schubert, Bewertung enzymatischer Entschlichtungsmittel, Text. Rdsch. **3**, 295 u. 335 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 43 (1949).
O. Heimeran, Eignung der Zellwolle für den Gebrauch unter Berücksichtigung des Einlaufens (Schrumpfens) beim Waschen, Textilber. **29**, 340 und 378.
Brit. Cellophane Ltd., Flammenfeste Kunstseide, Text. Techn. Digest **6**, 231.
F. K. Ray u. Mitarb. Einwirkung verschiedener Gase auf Kunstseidengewebe unter überwachten Bedingungen, Textilber. **29**, 392 u. **30**, 44 u. 128 (1949).
R. Bernegger, Die Bestimmung von härtbaren Harzen in Viskosekunstseide, Text. Rundsch. **3**, 191, 226 u. 272 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 65 u. 312 (1949).
E. Elöd u. H. G. Fröhlich, Einfluß auf Struktur und Quellung und Dehnung der Kunstseide, Text. Res. J. **18**, 487 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 20 (1949).
F. Girard, Quellen und Schrumpfen künstl. Zellosefasern, Bull. de L'Inst. Text. **9**, 37 (1949) nach Text. Techn. Digest. **6**, 586 (1949).
M. C. Baylé, Verminderung des Knitterns von Kunstseidegeweben, Text. Techn. Digest **6**, 379 (1949), sowie G. S. Buck u. F. A. McCord, Text. Research J. **4**, 216 (1949) nach Text. Prax. **4**, 471 (1949).
H. A. Schuyten u. Gen., Index für das Abstoßen des Wassers durch Textilien, Amer. Dyestuff Reporter **38**, 216 (1949) nach Text. Prax. **4**, 471 (1949).

III a) Azetatkunstseide

1. Herstellung

Die Eignung von Faserstoffen zur Herstellung von Zelluloseazetat hängt ab vom DP, Reinheitsgrad und Reaktionsfähigkeit. Es gelang G. Jayme u. U. Schenk die letztere quantitativ zu erfassen[195]). Behandlungen mit Eisessig bei verschiedenen Temperaturen, Änderungen der Trübungswerte, Menge der Rückstände. — Das Verhalten der Schwefelsäure[196]) während der Azetylierung der Zellulose untersuchten C. J. Malm u. Gen., indem sie die Menge der Schwefelsäure änderten und den gebundenen Schwefel in allen Stufen der Herstellung bestimmten. Immer war der Gehalt an Schwefel der angewandten Schwefelsäuremenge proportional. Sulfoessigsäure tritt

[183]) Textilber. **29**, 145 u. 320 (1948).
[184]) Textilber. **29**, 233 (1948).
[185]) Textilber. **29**, 392 u. 433 (1948).
[186]) Textilber. **29**, 431 u. 433 (1948).
[187]) Text. Prax. **4**, 44 (1949).
[188]) Silk J. & Rayon World **24**, 46 (1948) nach Textilber. **29**, 395 (1948).
[189]) Silk & Rayon 1948, nach Text. Prax. **3**, 365 (1948).
[190]) Brit. Cellophane Ltd. nach Text. Techn. Digest **6**, 232 (1949).
[191]) J. Soc. Dyers Colourists **65**, 94 (1949) nach Textilber. **30**, 175 (1949).
[192]) Ausländische aus deutschen Forschungsurkunden entnommene Berichte, nach Textilber. **29**, 180 u. 217 (1948), s. a. Text. Techn. Digest **5**, 152 u. W. Wigman, ebenda **6**, 141 (1949).
[193]) J. D. Guthrie, Text. Techn. Digest **6**, 327 (1949).
[194]) J. Boulton, Textilber. **28**, 363 (1947), s. a. Silk & Rayon **20**, 914 (1946) nach Textilber. **28**, 215 (1947).
[195]) Angew. Chem. A. **60**, 46 (1948).
[196]) Ind. Eng. Chemistry **38**, 77 (1946) nach Kunststoffe **37**, 234 (1947).

nur sehr wenig auf. — Eine treffliche Zusammenfassung über die heutige Technologie des Zellulosetriazetats[197]) gibt G. Hinz. —

2. Faser

Den Einfluß der Temperatur auf den Abbaugroßer linearer Molekeln in verdünnter Lösung im intensiven Ultraschallfeld[198]) untersuchten G. Schmid u. E. Beutenmüller und fanden an Lösungen von Zelluloseazetat in n-Butylazetat ein Nachlassen der Abbauwirkung mit steigender Temperatur. — E. Erbring fand[199]), daß die Viskosität verschiedener Lösungen von Azetylzellulose verschieden ist, je nach dem ob man diese Lösungen mit Methylalkohol bis dicht vor der Fällung versetzt, oder ob man die Auflösung mit einer entsprechenden Mischung des Lösungsmittels mit Methanol vornimmt. Diese Vorgänge werden erläutert. — An Faden bildenden Flüssigkeiten beobachteten H. Nitschmann u. J. Schrade, daß ihre Viskosität mit zunehmender Spannung anwächst[200]). Diese „Orientierungsviskosität" wurde an Lösungen von Zellulosenitrat in Diazetonalkohol und in „Chlophen" beobachtet. — Unter Berücksichtigung von Angaben Anderer über die Absorption von Wasser durch Zelluloseester[201]) haben S. R. Hoover u. E. F. Mellon festgestellt, daß die Wasseraufnahme der Zellulose durch die Azetylierung nicht geringer wird. Die Verminderung wird durch einen Verdünnungsvorgang verursacht. — Über die Verseifungsgeschwindigkeit (v) von sek. Zelluloseazetat-Kunstseide[202]) haben F. Howlett u. E. Martin gefunden: Faserazetate mit verschiedenem v verhalten sich gleich bei Verseifung in Lösung, die eine Reaktion 2. Ordnung ist. Gelöstes Azetat besitzt ein größeres v als Faserazetat. — Durch Bestrahlung von eingebetteter gestreckter Azetatkunstseide[203]) erhielt E. V. Martin farbige Beugungserscheinungen (Gitterbeugungen), die auf Hohlräume zurückgeführt werden konnten. Ein Zusammenhang mit der Molekellänge besteht nicht, vielleicht aber mit einer Einheit der Krystallstruktur. — Für die Struktur der Molekel der Acetylzellulose[204]) schlägt H. Mark auf Grund von Viskositäts- und Sedimentationsbestimmungen das Modell eines durchdringbaren Rotationsellipsoids vor. —

Weitere Literatur zu 1 und 2:

W. J. Badgley u. H. Mark, Viskosität und Molekulargewicht von Zelluloseazetat, Chem. Zbl. **1947**, II, 592.

D. Vermaas u. P. H. Hermans, Verlauf der Azetylierung und Desazetylierung der Zellulosefaser, J. Polymer. Sci. **2**, 397 u. 406 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 46 (1948).

E. Heuser u. Mitarb., Azetylierung von Zellulose in Phosphorsäurelösung, Ind. Eng. Chemistry **40**, 1500 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 80 (1949).

Verseifung von Zelluloseazetat mit Trinatriumphosphat, Technical Bull. **4**, 111 (1948) nach Text. Techn. Digest **6**, 140 (1949).

C. A. Redfarn u. M. C. J. Boyle, Verteilung der freien Hydroxylgruppen in Zelluloseazetat, Brit. Plastics **20**, 63 (1948) nach Text. Techn. Digest **1949**, Nr. 3.

A. F. Caprio u. W. Horback, Fäden niedriger Fettsäure-Ester der Zellulose, Chem. Abs. **43**, 3207 (1949) nach Textilber. **30**, 323 (1949).

3. Färbeverfahren, Farbstoffe

Das Färben von Celanese erfordert eine Vorbehandlung mit Türkischrotöl oder Seife. Gewebe die bedruckt werden sollen, können nach teilweiser Verseifung mit direkt ziehenden Farbstoffen oder ohne Verseifung in wässriger Dispersion mit den unlöslichen SRA-Farbstoffen gefärbt werden[205]). — Für waschechte Färbungen von Azetatkunstseide[206]) empfehlen A. Mellor u. H. C. Olpin die Naphtol-AS-Methode, indigoide Küpenfarbstoffe und Anilinschwarz. — Anthrachinonabkömmlinge für die Synthese von Azetatseidenfarbstoffe[207]) empfiehlt H. C. Olpin: Grüne Azofarbstoffe aus der Diazoverbindung eines 4-Amino-arylamino-anthrachinons und Phenylphenol[68]), und rote Farbstoffe, denen Abkömmlinge von 1,4-Diaminoanthrachinon-2-carboxymethylamid zugrunde liegen. — Abkömmlinge von 1-Amino-4-phenylamino-anthrachinon-2-sulfosäure, die längere Alkylgruppen enthalten[208]), ziehen aus wässriger Lösung und führen zu waschechten blauen Färbungen. — Nach einem Verfahren der Ciba A. G.[209]) erhält man einen grünblauen Azetatseidenfarbstoff aus 1,4,5,8-Tetramino-anthrachinon, indem man es mit Phthalsäureanhydrid erhitzt. — Man verwendet es auch selbst, und zwar in Tetrahydrofuranlösung[210]). Gefärbt wird bei gewöhnlicher Temperatur, entweder aus Wasser, oder aus einem organischen Medium. — Zum Färben bei hoher Temperatur[177]) wurden direkt ziehende und saure Farbstoffe, wie auch Küpenfarbstoffe geprüft. Azetatkunstseide dürfte für das Verfahren anwendbar sein. — Nach G. S. Egerton war die Wirkung des Lichts[30])[194]) auf den Abfall der Festigkeit von gefärbter Azetatseide häufig kleiner als von ungefärbter. Der geringe Einfluß der Farbstoffe wird auf Oxydation durch aktiven Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd zurückge-

---

[197]) Angew. Chem. **61**, 223 (1949), s. a. einen den Forschungsurkunden der Schering A. G. entnommenen ausländ. Bericht, worin bei der Herstellung v. Zelluloseazetat neben Überchlorsäure auch Benzol zugesetzt wird, Kunststoffe **37**, 177 (1947).

[198]) Z. Elektrochem. **50**, 209 (1944) nach Kunststoffe **37**, 17 (1947).

[199]) Kolloid-Z. **108**, 16 (1944) nach Kunststoffe **37**, 17 (1947).

[200]) Helv. chim. Acta **31**, 297 (1948) nach Textilber. **30**, 175 (1949).

[201]) Text. Res. J. **17**, 714 (1947) nach Text. Techn. Digest. **5**, 463 (1948).

[202]) J. Text. Inst. **38**, 212 (1947) nach Textilber. **28**, 286 (1947).

[203]) Text. Res. J. **17**, 512 (1947) nach Textilber. **29**, 145 (1948).

[204]) J. appl. Physics **19**, 97 (1948) nach Angew. Chem. A. **60**, 340 (1948).

[205]) A. Mellor, Amer. Dyestuff Reporter **35**, 348 (1946) nach Textilber. **28**, 141 (1947).

[206]) J. Soc. Dyers Colourists **1947** nach Text. Prax. 3, 221 (1948), s. a. W. Seidenfaden, Textilber. **28**, 20 (1947).

[207]) Dyer **100**, 764 (1948) nach Textilber. **30**, 84 (1949), s. a. H. C. Olpin u. Ph. B. Law, Dinitrophenoxazine und -thiazine als Farbstoffe für Azetatseide, Text. Techn. Digest **6** 519 (1949).

[208]) F. P. nach Textilber. **29**, 251 (1948).

[209]) J. Soc. Dyers Colourists **63**, 277 (1947) nach Textilber. **28**, 439 (1947).

[210]) Rhodiaceta, E. P. nach Dyer **99**, 585 (1948) nach Textilber. **29**, 284 (1948).

führt[211]).— Die für die Kabelindustrie benötigte Azetatkunstseide kann nach Hinz[197]) nur mit Lösungen von Farbstoffen in solchen Lösungsmitteln gefärbt werden, die das Triazetat zur Quellung bringen (Methanol, Methylenchlorid). Am geeignetsten sind Indigoide und Anthrachinonfarbstoffe. Auch Pigmentierung der Spinnmasse kann vorkommen.

Literatur zu 3:

L. S. Thompson, Beim Färben entwickeltes Azetatseidenschwarz, Rayon Text. Monthly **9**, 111 (1947) nach Chem. Zbl. **1947**, II, 561.

E. Herrmann, Färbungen auf mit Küpenfarbstoffen gefärbter Azetatkunstseide, Textilber. **29**, 99, u. 142 (1948).

Textron Inc., Färben von Azetatseide nach Vorbehandlung mit Quellungsmitteln, Teintex **13**, 131 (1948) nach Textilber. **29**, 284 (1948), oder mit organ. Lösungsmitteln und Säuren, Dyer **98**, 179 (1947) nach Textilber. **30**, 321 (1949).

C. M. Croft u. W. H. Hindle, Färben von Azetatseide nach Imprägnierung mit direkt ziehenden Farbstoffen, Verfahren nach Text. Techn. Digest **6**, 136 (1949).

H. W. Grimmel, Beizenfärbungen von Azetatseide, Chem. Abs. **43**, 3205 (1949) nach Textilber. **30**, 321 (1949).

H. C. Olpin u. A. J. Wesson, Unechtes Färben von Zelluloseazetat zwecks Identifizierung, Dyer **101**, 498 (1948) nach Textilber. **30**, 383 (1949).

4. Ausrüstung

Unter gewissen Bedingungen kann Azetatseide alkalischer Behandlung unterworfen werden, wie E. Herrmann gefunden hat[212]). Die Anwendung von Ätznatron oder Soda ist beschränkt. Dagegen ist die Unempfindlichkeit gegenüber Ammoniak überraschend groß. — Diammoniumalkylphosphat, Ammoniumbromid und Harnstoff oder Thioharnstoff in einem die Faser quellenden Mittel verleihen Feuerfestigkeit[213]). — Die Erzielung des Griffes von Naturseide gelingt so, wie früher erwähnt[186]). — Azetatseide die bei Tageslicht und bei UV-Bestrahlung leuchtet[214]) enthält gefärbtes Zinksulfid und einen fluoreszierenden Farbstoff. Das Pigment wird der Spinnlösung zugesetzt und die Kunstseide mit Rhodamin gefärbt. — Bestimmte schwarze Farbstoffe für Azetatkunstseide zeigen eine hohe Ultrarot-Reflektion (fast 80%) und eignen sich daher für die Färbung kühl wirkender Stoffe[105]).

Literatur zu 4:

D. Finlayson, Das chemische Schrumpfen von Zelluloseazetatgarnen und -geweben, Textilber. **28**, 363 (1945).

H. W. de Smith u. H. R. Childs, Physikalische Eigenschaften von Garnen aus Azetatseide, Rayon Text. Monthly **29**, (1948) nach Textilber. **29**, 429 (1948).

British Celanese Ltd., Schlichte für Azetatkunstseide J. Soc. Dyers Colourists **65**, 246 (1949) nach Textilber. **30**, 381 (1949).

5. Druckerei

Die Farbstoffaufnahme kann durch Zugabe eines alphatischen Alkohols zum Druckansatz beschleunigt werden. Als Verdickungsmittel wird eine Methylzellulose, als Weichmacher Alkalithiocyanat, Thioglykol, Milchsäureester usw. empfohlen[215]).

IIIb) Weitere Kunstseiden

Alginatkunstseide. Die Herstellung aus Alginsäure oder Calciumalginat[216]) besprach J. B. Speakman. Das pektinartige Polysaccharid Alginsäure des Seetangs hat W. T. Astbury genauer untersucht[159]). Es ist so wie Zellulose aufgebaut, aber anstelle der β-Glukosereste stehen die Reste von β-Mannuronsäure. In Richtung der Faserachse ist eine Periode von nur 8,7 Å gegenüber jener der Zellulose von 10,3 Å festgestellt.

Fortisan ist eine umgefällte Zellulosefaser von hoher Orientierung[217]), die nach W. Whitehead aus verstreckter Zelluloseazetatkunstseide durch Verseifung gewonnen wird. Sie besitzt sehr gute Eigenschaften und widersteht Schimmel, Verrottung und Bakterien. Auf Grund der Röntgenbeugungsbilder bezeichnet Astbury sie als die festeste der bis jetzt erzeugten Zellulosekunstseiden[159]). Die Festigkeit wird zurückgeführt auf dichte Parallellagerung der Kettenmolekeln in der Faserachse, die erreicht wird[218]) durch die Verstreckung der Azetatseide vor ihrer Verseifung. Fortisan kann man mit allen Farbstoffen färben und bedrucken, die für Baumwolle Anwendung finden[205]).

Eigenschaften und Leistungen der hochorientierten Viskosekunstseiden Durafil und Tenasco, die sehr fest und gegen Ermüdungserscheinungen gefeit sind[219]), beschreiben J. K. Berry und D. Entwistle.

Erwähnt sei auch die mithilfe von Äthyleniminderivaten geschaffene animalisierte Kunstseide Vistralan[192]), die durch Fällungsspinnen einer Viskoselösung hergestellt wird, die das Äthyleniminderivat enthält.

(Schluß folgt)

---

[211]) J. Soc. Dyers Colourists **64**, 336 (1948), nach Textilber. **30**, 75 (1949).

[212]) Textilber. **30**, 145 (1949).

[213]) Textilber. **28**, 141 (1947) u. Text. Prax. **2**, 349 (1947).

[214]) J. Soc. Dyers Colourists **65**, 92 (1949) nach Textilber. **30**, 174 (1949), s. a. Die Verfahren der Celanese Corp. of Amer., Text. Techn. Digest **6**, 227 (1949).

[215]) Silk & Rayon **22**, 396 (1948) nach Textilber. **29**, 319 (1948).

[216]) Textilber. **28**, 362 (1947) sowie Angew. Chem. A. **60**, 841 (1948), ferner P. Bescond, Chem. Zbl. **1947**, III. 1164 u. E. Kahil, ebenda 1037 u. 1053, außerdem K. W. L. Kenchington, Fibres **8**, 44 u. 73 (1947) nach Text. Techn. Digest **5**, 2 (1948), ferner Text. Mercury and Argus **118**, 565 (1948) nach Textilber. **29**, 320 (1948), s. a. Angew. Chem. B. **20**, 314 (1948) u. Verfahren der Alginate Industries Ltd., Text. Techn. Digest **6**, 313 (1949).

[217]) Rayon Text. Monthly **28**, 49 u. 53 (1947) nach Text. Prax. **2**, 220 u. 284 (1947).

[218]) Text. Prax. **4**, 141 (1949).

[219]) Textilber. **28**, 362 (1947); s. a. die neueste Kunstfaser Celco in Revista Tessile **4**, 478 (1949) nach Textilber. **30**, 434 (1949) u. Textile World **99**, 238 u. 242 (1949) nach Text. Techn. Digest **6**, 671 (1949).

Patent-Teil

Kolloidchemisch interessante gemischt anorganisch-organische Verbindungen IV

Von Bruno Waeser (Kollmar)

(Eingegangen am 19. August 1949)

Es ist unmöglich, eine scharfe Trennlinie zwischen reinorganischen Verbindungen und solchen zu ziehen, die auch anorganische Bestandteile in maßgeblicher Form enthalten. Viele organische Stoffe mit natürlichem Vorkommen umfassen ja auch Stickstoff, Schwefel oder Phosphor in so enger Bindung, daß wir solche Substanzen trotz dieser anorganischen Elemente als unbedingt „organische" Derivate ansprechen.

1. Halogene

Wir wollen uns im wesentlichen darauf beschränken, einen Überblick über die moderne Entwicklung auf dem Gebiete organischer Halogenverbindungen zu geben, weil es unmöglich ist, auf beschränktem Raum alle hier interessierenden Veröffentlichungen zu erfassen, die sich auf einschlägige Körper beziehen. Im Vordergrund des Interesses stehen unstreitig die Fluorverbindungen, die Chlorderivate, die als Mittel gegen Schädlinge usw. weltbekannt geworden sind, und diejenigen Chlorkohlenwasserstoffe, die für den Aufbau von Kunststoffen ausschlaggebende Bedeutung erlangt haben.

Die technische Fluorchemie[1]) verdankt ihre neueste industrielle Entwicklung amerikanischen Forschern. Es gibt eine ganze Reihe von Buchveröffentlichungen, die sich auf das angezogene Gebiet erstrecken, auch die Patentliteratur ist ungewöhnlich ausgedehnt, und zusammenfassende Darstellungen in Zeitschriften gibt es in Menge (z. B. Ind. Eng. Chem. **39**, 236, 1947; **40**, 1804, 1948; Angew. Chem. B **20**, 304, 1948). Schon frühzeitig hat Freon 12 (Difluordichlormethan) als Kältemittel Anwendung gefunden. Das kennzeichnendste Produkt ist jedoch heute der Kunststoff Teflon, ein polymeres Tetrafluoräthylen. Die chemische Beständigkeit dieses Stoffes ist verblüffend, weil er unterhalb 300 Grad allen Angriffen mit Ausnahme des durch geschmolzene Alkalimetalle widersteht. Teflon hält lange Zeit hindurch Temperaturen bis 300° aus, zeigt bei 320° die ersten Spuren des Erweichens und zersetzt sich erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 390° (Ind. Eng. Chem. **39**, 298, 305, 310 usw. 1947). Die technische Entwicklung des Teflongebietes setzte ab 1941 ein. Während des zweiten Weltkrieges wurde es nur für Armeebedarf hergestellt und erschien dann 1945/46 auf dem freien Markt in USA. Das Patentschrifttum läßt sich ungezwungen in die Abschnitte „Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffen" und „Polymerisation" aufteilen. Zu ersteren Verfahren gehören z. B. die FP 919135, 922331, 925153, AP 2436357, 2437993, 2440090 usw., während sich die FP 920143, 923453, 923940, 924982 928293, AP 2448952 mehr usw. auf die Polymerisation erstrecken[2]).

Wie schon einleitend erwähnt wurde, ist für die neuzeitlichen Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen[3]) der verschiedensten Art kennzeichnend, daß sie in bestimmendem Maße Halogen und zwar besonders Chlor enthalten. Stellen wir diejenigen Schädlingsbekämpfungsmittel aus der Literatur zusammen, die organischer Natur sind aber auch anorganische Bestandteile enthalten, so gelangen wir zu folgender Übersicht:

Rein organische Stoffe 27,8% der Mittel, organische Stoffe mit Halogen [Cl, F] 21,1% der Mittel, organische Stoffe mit Schwefel 15,6% der Mittel, Kohlenwasserstoffe 13,3% der Mittel, organische Stoffe mit Metallen oder Metalloiden 13,3% der Mittel, organische Stoffe mit Stickstoff 8,9% der Mittel.

Von bekannten Mitteln gegen Pflanzenschädlinge enthält z. B. das Hexachlorcyclohexan 72,9% Chlor, das Dichlordiphenyltrichloräthan 50,1% Chlor, Chlorpropylen 62,8% Chlor, das Chlordan 70,7% Chlor und die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 32,12% Chlor. Das Gesamtgebiet ist zu einer derartig ausgedehnten Spezialindustrie geworden, daß es abwegig sein würde, darauf an dieser Stelle näher eingehen zu wollen. Auf die Herstellung der sog. Hexa-Mittel beziehen sich u. a. die FP 919357, 922273 und 922275. Die bahnbrechenden Arbeiten von Müller, Läuger und anderen sind in Angew. Chem. **59**, 145 (1947), näher besprochen. Der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, ihren Derivaten, Estern und Salzen kommt als selektives Mittel gegen Unkräuter steigende Bedeutung zu (FP 920105/06, 920108, 921313..). Wenn aus der modernen Entwicklung überhaupt die Andeutung einer Systematik erkennbar ist, dann dürfte es die sein, daß ein gewisser Gehalt an anorganischen Bestandteilen kennzeichnend ist, daß aber Stickstoff, Schwefel oder dgl. im Benzol-Ring selbst augenscheinlich den organischen Charakter der Verbindungen noch überwiegen lassen.

Auf dem Gebiet der Kunststoffe oder synthetischen Werkstoffe stehen ähnliche Gedanken im Vordergrund. So betont das FP 917512 bei Herstellung von chlorierten Äthylenpolymeren, daß diese bis zu 75% Chlor enthalten sollen. Das FP 919717 ist ähnlichen Inhalts, während sich das FP 921681 auf Gemische aus Dichloräthylen und Vinylverbindungen bezieht. Im FP 927315 werden die Bedingungen der Polymerisation von Halogenäthylenen näher beschrieben. Sturgis und Mitarbeiter (Ind. Engn. Chem. **39**, 64, 1947) beschäftigen sich mit der Vulkanisation von halogenierten Derivaten des Butadiens, während sich eine weitere Veröffentlichung von Franklin und Weinberg (Modern Plastics **24**, Nr. 7, 99, 1946) auf ein Gießharz erstreckt, das aus Chlorstyrolen aufgebaut ist. Im FP 917427

[1]) De Ment, Fluorochemistry (Brooklyn 1945).

[2]) s. a. Feichtinger, Chem.-Ing.-Techn. **21**, 180 (1949).

[3]) Vgl. Riemschneider, Zur Kenntnis der Kontaktinsektizide, 2. Beiheft zu Pharmazie, 1. Erg.-Bd. (Berlin 1947).

wird festgestellt, daß Kautschukhydrochloridfolien Salzsäure abspalten, die darunter liegende Metallteile zerstören kann, was durch Zusatz von geeigneten Phenol-Morpholin-Formaldehyd-Kondensaten verhütet werden soll. Die Herstellung kautschukartiger Massen aus Dichlorstyrolen und Butadien bildet den Inhalt des FP 919624. Das FP 921883 setzt sich zum Ziele, Klebemassen aus Chlorkautschuk (FP 930256) aufzubauen. Am ausgedehntesten ist die Patentliteratur über Polyvinylchlorid, mit dem sich z. B. die FP 906818, 914745, 918341/42, 920687, 921569, 919224, 918488, 921067, 924035, 923766, 925171, 926019, 916173, 921442, 927195, 920074, 899809/10 und AP 2441241 beschäftigen. —

Bessière (Presse méd. **55**, 130. 1947) beschreibt mit seinen Mitarbeitern das Chlorhydrat eines Phenyldichlorarsins, das sich als Mittel gegen Paralyse bewährt hat. Das FP 892132 bezieht sich auf halogensubstituierte nichtgesättigte Fettsäuren für Zwecke der Riechstoffindustrie. Im FP 919096 wird die Gewinnung von Kondensaten aus dreifach gechlortem Acrolein mit Chlorbenzol beschrieben. Ein Beitrag von Egerton und McLean (Ind. Eng. Chem **38**, 512, 1946) beschäftigt sich mit dem Imprägnieren von Papier durch Chlornaphthalin oder Chlordiphenyl. Ein Reinigungsmittel, das als Emulsion verwendet werden soll, enthält gemäß FP 922322 Dichloräthylen. Die Stabilisierung von höheren Halogenverbindungen gegenüber den Einflüssen von Wärme und Licht soll durch Zusatz von mindestens 5% geeigneter Carbinole, Ester oder Äther erreicht werden können (FP 917529). Die Herstellung von Halogenderivaten von Ketobutyrolactoncarbonsäureestern wird im FP 898946 beschrieben, während das AP 2436216 Chlorparaffine zum Feuerschutz von Geweben einsetzen will. Das FP 926593 bezieht sich auf Plastizierungsmittel aus hochgechlorten Cyclopentadienen. Die Schweiz. P. 244021, 248681 und 248682 stellen Hydrophobierungspräparate in den Mittelpunkt ihrer Betrachtungen, die sie durch Kondensation von Guanylharnstoff und Chlorkohlensäureestern bzw. Biguanid und Isocyanaten erzielen wollen. Im FP 906862 werden hochgechlorte metallhaltige Phatalocyaninfarbstoffe beansprucht. — Die technisch so wichtigen Chlorkohlenwasserstoffe sind im Rahmen unseres Themas in erster Linie wegen ihrer emulsionsbildenden Eigenschaften bemerkenswert (vgl. a. Chem.-Ing. Techn. **21**, 191, 1949).

2. Schwefel/Selen

Die therapeutisch verwendbaren Sulfonamid-[4]) und Sulfon-Verbindungen, über die wegen ihrer großen Bedeutung zahlreiche Patente (z. B. FP 899823 usw.) und Veröffentlichungen vorliegen (Sonderdruck 54 aus „Chemie" **58**, 60, 1945; Angew. Chem. **59**, 82, 1947; Angew. Chem. **60**, 113, 1948), stehen so sehr im Brennpunkt des allgemeinen Interesses, daß auf sie in beschränktem Rahmen dieser Übersicht nicht näher einzugehen ist. Das soeben zitierte Patent ist dabei zugleich Beispiel für die Verwendung von Sulfon-Verbindungen in der Technik. Die verschiedensten Sulfonsäuren und ihre Abkömmlinge sind als wesentliche Bestandteile moderner Waschmittel usw. von mindestens ebenso großer Bedeutung (z. B. FP 892066, 918643/44, 920696, 919486, 892869, 892716, 899561, AP 2434797, FP 927211, Schweiz. P. 242834, 247920, FP 913323, 929151, 53494/901971, DRP 715747). Die vorstehend angeführten Patente geben einen Überblick über die vielseitige und zukunftsreiche Entwicklung der Chemie dieser Stoffe in ihrer Verwendung als Waschmittel, Schaum- oder Netzmittel, Textilhilfsmittel oder Emulgatoren. Organische Sulfonsäuren und ihre Derivate sind zugleich die wesentlichen Wirkstoffe von Mottenbekämpfungsmittel nach Art des Eulans, über die Stötter in Angew. Chemie **59**, 145 (1947), unter Anziehung der einschlägigen Patente (z. B. DRP 503256, 506987, 506988, 530219 usw. bis hin zum DRP 745414) einen erschöpfenden Überblick bietet. Auf den Beitrag von Schwen in Angew. Chem. B **19**, 72 (1947), über die chemische Synthese im Dienst der Waschmittelindustrie sei verwiesen (vgl. Chem.-Ing.-Techn. **21**, 195, 203, 1949).

Die wichtige Rolle der Schwefelverbindungen beim Aufbau der Xanthogenate und der Viskose darf hier ebenso als bekannt gelten wie das außerordentlich umfangreiche Gebiet der Schwefelfarbstoffe (Angew. Chem. **60**, 141, 1948 und auch FP 889238, 927444). In der Chemie der Schädlingsbekämpfungsmittel sind schwefelhaltige Verbindungen von großer Bedeutung, wie u. a. das Beispiel des Thiodiphenylamins (Kan. P. 362024, AP 2112381, 2123928, 2127039 usw.), der Thiuramsulfide, der Thiocarbamate, der Thiophosphate und der organischen Rhodanverbindungen (AP 2423291, DRP 636708, 672110 usw., Angew. Chem. **60**, 306, 1948; Chem. Ber. **81**, 417, 1948) beweist.

In vielen Eiweißen kommt dem Schwefel biologisch höchste Bedeutung zu, was daher auch für die Methoden zur synthetischen Einführung von Schwefel in das Proteinmolekül gilt (Angew. Chem. **60**, 7, 308, 1948; Chem. Ber. **82**, 131, 1949). Daß sich durch Kondensation von Sulfamiden mit Harnstoff auch neuartige Kunstmassen aufbauen lassen, hat Paquin gezeigt (Angew. Chem. **59**, 252, 1947; **60**, 267, 316, 1948).

Thioketone, aber auch Selenoketone sind gemäß FP 892216 und 917583 als Sensibilisatoren für photographische Emulsionen wertvoll. Viele organische Disulfide zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, die Vulkanisation von Kautschuk zu beschleunigen (FP 919120, 898974, 899408; AP 2439828 usw.). Die Haftfähigkeit von Kunststoffüberzügen auf Metallen kann durch feste Polyalkylensulfide verbessert werden (FP 918489). Ein Anthranylmercaptan wird vom FP 899764 als Regenerierungsmittel für vulkanisierten Kautschuk beansprucht. Von gewisser Bedeutung ist auch das FP 922681, in dem vorgeschlagen wird, Methan im Gemisch mit Schwefeldampf oberhalb 550 Grad über Tonerdekatalysatoren zu leiten, die durch Schwermetallsulfide aktiviert worden sind, um dadurch Schwefelkohlenstoff zu erzielen. Bei der Behandlung von Fetten oder fetten Ölen mit Schwefel in Gegenwart von Aminen entsteht Faktis (FP 921984). In Polyester oder Polyesteramide läßt sich Schwefel unter Vulkanisation einführen (FP 921973). Im FP 892880 wird ein kompliziert aufgebautes Kondensationsprodukt aus Alkalipolysulfiden und Aminen usw. unter Schutz gestellt. Die FP 899493 und 899522 sowie die AP 2434562 und 2437965 beziehen sich auf die Behandlung von Keratinen aus Horn, Federn oder dgl. mit Alkalisulfiden bzw. mit Mercaptanen oder dgl., die dabei fadenziehende Stoffe liefern. Das AP 2440467 erstreckt sich auf Fabrikation von An-

[4]) Schönfeld u. Kimmig, Sulfonamide u. Penicilline (Stuttgart 1948).

strichmassen aus trocknenden Ölen, Harzen und 0,05—2% Schwefel. Vom FP 928 679 werden allgemein Mercaptobenzthiazole, Mercaptane usw. als Hilfsstoffe bei der Kautschukregenerierung empfohlen. Die FP 52 793/871 802 beziehen sich allgemein auf organische Schwefelverbindungen.

Auf die umfangreiche Veröffentlichung von Brintzinger, Pfannstiel und Vogel in Z. anorgan. Chem. **256**, 75 (1948) über selenorganische Verbindungen mag besonders aufmerksam gemacht sein, weil solchen Stoffen vielleicht beim Aufbau von Mitteln gegen Schädlinge eine gewisse Zukunft beschieden sein könnte.

3. Phosphor

Organische Phosphorverbindungen sind in neuerer Zeit vornehmlich deswegen wichtig geworden, weil sie als Zusätze zu Schmiermitteln (FP 929 060), als Weichmacher und als Insektizide Verwendung finden. Da ihnen in der Mehrzahl der Fälle ziemlich erhebliche Giftigkeit (s.u.) eigen ist, ist stets Vorsicht geboten. Einen interessanten Ausblick eröffnet das FP 917 661 insofern, als in ihm die Verwendung von Triäthylphosphat oder ähnlichen Estern zum Auswaschen von Azetylen aus Gasen unter Schutz gestellt wird. Das FP 892 971 behauptet, durch Erhitzen von Schmieröl mit amorphem Phosphor auf 310° lasse sich ein Hochdruckschmiermittel gewinnen, das solchen überlegen ist, die nur einen Zusatz von Triäthylphosphat oder dgl. aufweisen. Auf den Chemismus der Weichmachung von Zelluloseazetat durch Triphenylphosphat bezieht sich ein Beitrag in C.R. hebd. Séances Acad. Sci. **222**, 92 (1946). Vom Erfinder des FP 925 715 wird der Vorschlag gemacht, Polyvinylchloriden bei der Polymerisation Triäthylhexylphosphat zuzusetzen.

Wie bereits angedeutet wurde, zeichnen sich gewisse organische Phosphorverbindungen durch außerordentlich starke Wirkungen gegen Schadinsekten der verschiedensten Art aus. Während schon vor Jahren in dieser Beziehung Phosphoniumverbindungen[5]) allgemeiner bekanntgeworden sind, aber als zu teuer bezeichnet wurden, ist es neuerdings den Präparaten vom Typ E 605 gelungen, sich bahnbrechend durchzusetzen. Es handelt sich dabei um ein Diäthyl-p-nitrophenylmonothiophosphat mit 10,99% Schwefel und 10,65% Phosphor. Der Wirkstoff ist im Ausland auch unter der Bezeichnung Parathion oder Thiophes 3422 bekannt geworden (Angew. Chem. **60**, 26, 1948). Das Hexaäthyltetraphosphat ist gleichfalls als Insektizid wirksam (Angew. Chem. **59**, 123, 1947). Auch das Tetraäthylpyrophosphat zeigt in dieser Richtung Eigenschaften, die zu weiteren Forschungen einladen (Angew. Chem. **61**, 47, 1949). Auf die Giftwirkung der Trikresylphosphate wird in Angew. Chem. B, **20**, 242 (1948), besonders aufmerksam gemacht. Neue Gruppen organischer Phosphorverbindungen aus unterphosphoriger Säure und primären Aminen und Ketonen oder Aldehyden werden von Schmidt in Chem. Ber. **81**, 477 (1948), näher beschrieben. Über Tributylphosphat vgl. Angew. Chem. **61**, 271 (1949).

Daß Phosphorsäure oder ihre Derivate in der Kohlenwasserstoffchemie als Katalysatoren dienen können, ist allgemein bekannt. Neuerdings werden dafür auch Doppelverbindungen mit Borfluorid und Phosphorsäure vorgeschlagen (Chem. Zbl. **1948**, II, 579).

[5]) Guy, Univ. Delaware Agric. Exp. Stat., Bull. **206**, 1937; Chem. Zbl. **1938**, I, 158, 3255.

4. Arsen und Antimon

Seitdem mit organischen Arsenverbindungen vom Typ Salvarsan chemotherapeutisch so bahnbrechende Erfolge erzielt werden konnten, ist die Kette der neu hergestellten Verbindungen ähnlicher Art nicht abgerissen (z. B. Chem. Zbl. **1947**, I, 445; **1948**, II, 689). Auf die Patentliteratur (FP 921 285/86 usw.) ist hier nicht einzugehen, da die meisten der hergestellten Verbindungen kolloidchemisch wenig interessant sind.

Sinngemäß Ähnliches gilt auch von den organischen Antimonverbindungen, denen gleichfalls erhebliche chemotherapeutische Bedeutung zukommt (Angew. Chem. **60**, 261, 1948). Auf die einschlägigen Patente (z.B. Schweiz. P. 249 868, FP 927 020 usw.) mag auch hier lediglich verwiesen sein.

5. Silicium und Germanium

Die Wissenschaft hat schon seit Jahrzehnten gewisse Eigenschaften organischer Siliciumverbindungen gekannt, aber erst in der neuesten Zeit ist die Chemie der Silicone in den Brennpunkt technischen Interesses getreten. Bereits seit den 30-er Jahren betätigten sich führende Firmen der USA auf diesem Gebiet, doch konnten durchgreifendere Erfolge erst 1944 erzielt werden (Angew. Chem. B **20**, 242, 1948). Die Literatur über das Gebiet, das wir heute unter dem Oberbegriff Siliconchemie zusammenfassen, ist seit 1944 sehr ausgedehnt geworden (z. B. Ind. Eng. Chem. **39**, 1364, 1368, 1376, 1389 usw. 1947; Amer. Paint J. **32**, Nr. 32, 80, 1948). Es liegen auch außer weiteren zahlreichen Arbeiten in Modern Plastics (z. B. **21**, Nr. 3, 124, 1944; **22**, Nr. 8, 112, 1945; **24**, Nr. 2, 153, 192, 1947) sowie anderen amerikanischen Zeitschriften Buchveröffentlichungen vor, von denen die Monographie von Soder „Die Silicone" (Zürich 1947) besonders erwähnt sei. Über die Chemie der Silicone ist neuerdings auch in deutschen Originalbeiträgen bzw. Referaten eingehend berichtet worden (Angew. Chem. **59**, 20, 1947; **60**, 73, 225, 243, 1948; **61**, 104, 1949; Z. anorgan. Chem. **253**, 273, 1947; Chem. Ber. **80**, 444, 1947). Die erzielten Verbindungen können harzartig, flüssig oder kautschukähnlich sein; sie dienen zum Imprägnieren, Isolieren, zum Aufbau von Schichtstoffen, als hydrauliche Flüssigkeiten, als Schmiermittel, als Siedeflüssigkeiten in großtechnischen Hochvakuumpumpen, zum Verhüten der Schaumbildung, als Hilfsmittel bei der Schweißung glatter Oberflächen, zur Herstellung von Lacken und Oberflächenschutzmitteln sowie für viele andere verwandte Zwecke. Die Zahl der Patente ist sehr bedeutend (z.B. AP 2 299 552, 2 386 486, 2 438 055, 2 447 611, 2 448 565, EP 290 717, FP 917 662, 918 691, 919 305/06, 921 355, 925 776 usw.). Ohne näher auf diese interessanten Stoffe eingehen zu wollen, sei wenigstens erwähnt, daß sie hinsichtlich der Hitzebeständigkeit mit den Teflonen wetteifern, die wir im Abschnitt 1 erwähnt haben. Bei den technisch benutzten Siliconen erfolgt erst bei 245° C Verfärbung. Die mit Metalloxydpulvern pigmentierten Silicone halten einige Stunden Temperaturen von 538° C und solche von 399° C sogar über 100 Stunden aus.

Im FP 923 420 werden Überzugsmassen für Kunststoffe beschrieben, die aus einer Lösung der sauren Ester von Polykieselsäuren in flüchtigen organischen Lösungsmitteln bestehen. Zur Stabilisierung von methylsubstituierten Polysiloxanen dienen gemäß AP 2 437 501 ungefähr 0,05—5 Gewichtsprozent Keten. Eine weitere Mitteilung in

Chem.-Ing.-Techn. **21**, 166 (1949), bezieht sich auf neue siliciumorganische Verbindungen, die von der Linde Air Products Co. hergestellt worden sind. Forbes und Anderson berichten in J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1241 (1947), über interessante und zukunftsreiche Siliciumfluorisocyanate (Angew. Chem. **61**, 158, 1949).

Seitdem die Trennung des Germaniums von seinen Begleitern durch Destillation im Chlorstrom bekannt geworden ist, gelang es unter anderen in Rammelsberger Erzen Germanium nicht nur festzustellen, sondern auch in praktisch in Betracht kommenden Mengen zu isolieren (Angew. Chem. **61**, 40, 1949). Aus diesem Grunde kommt vielleicht auch organischen Germaniumverbindungen eine größere Bedeutung zu (Angew. Chem. **61**, 158, 1949).

6. Stickstoff

Man kann darüber streiten, ob Stickstoff in den Rahmen vorliegender Arbeit hineingehört oder nicht, weil dieses Element an und für sich einen Bestandteil zahlreicher in der Natur vorkommender Stoffe bildet, die wir gewohnt sind, als rein organisch zu betrachten. (z.B. Eiweiß und Alkaloide). Es gibt aber doch eine ganze Reihe von Substanzen, bei denen durch die Einführung von in irgend einer Form gebundenem Stickstoff der Grundcharakter ganz wesentlich verändert wird. Wir erwähnen z.B. die Nitrokörper, die als Kollodium, als Nitrokunstseide, als Nitrobenzol oder als Sprengstoffe eine sehr große Rolle in Wirtschaft und Technik spielen. Neben reinen Nitrozellulosen beschreibt die Patentliteratur auch azetylierte Nitrozellulosen (DRP 179 947, 240 751, 248 559). Auf Basis Nitrozellulose sind auch plastische Massen entwickelt worden (DRP 102 962, 242 467; FP 889 739). Interessant ist der Vorschlag des DRP 263 027, der darauf hinausläuft, Casein mit 0,2% Salpetersäure zu versetzen und Stickstoffbakterien einzusäen, um dann in etwa 40 Stunden eine plastische Masse zu erhalten. Gemäß DRP 229 579 soll Benzolpikrat als Zusatz für Kraftstoffe dienen, um deren Energie zu steigern. Nitrobenzol ist u.a. als Desinfektionsmittel und als Riechstoff bekannt. Die Industrie der Schädlingsbekämpfungsmittel benutzt u.a. Dinitroorthokresol bereits seit den 90-er Jahren des vorigen Jahrhunderts und neuerdings auch Tetranitrocarbazol (DRP 735 905, 738 447, FP 872 071 usw.) Nitrozelluloselacke, Nitrofarbstoffe und andere Nitroverbindungen sind gleichfalls von großer Bedeutung.

Anilin hat nicht allein Bedeutung als Mutter-substanz zahlreicher Farbstoffe, sondern dient auch für sich als Zusatz zu Lederfarben (DRP 40 682), kondensiert mit Formaldehyd oder Harzsäuren oder Holzöl als plastische Masse (DRP 168 358, 222 512, FP 636/10) und in wässriger Suspension sogar als Seifenersatz zum Waschen von bedruckten Geweben (DRP 95 692).

Auch Pyridin findet technisch vielfach Verwendung (z. B. als Denaturierungsmittel oder für Emulgatoren). Nach FP 418 347 kann es gemeinsam mit Zelluloseazetat und Tetrachloräthan als feuerfester Isolierlack benutzt werden. Im DRP 151 752 wird Pyridin bzw. Chinolin als Emulsionsträger für photographische Zwecke empfohlen. Im DRP 181 727 wird Pyridin zum Entkalken von Häuten in der Gerberei in Vorschlag gebracht. und gemäß DRP 116 358, 116 360 wird seine Eigenschaft ausgenutzt, zu desinfizieren bzw. zu konservieren. Noch wirksamere Mittel solcher Art werden bekanntlich aus Chinolin und seinen Derivaten hergestellt (FP 17 246/444 021).

7. Alkali- und Erdalkali-Metalle usw.

Da die Seifen im nächstfolgenden Abschnitt besprochen werden sollen, werden an dieser Stelle nur auswahlsweise einige Patente und Beiträge, referiert, um die Arbeitsrichtung im allgemeinen zu kennzeichnen. So wird im FP 891 958 vorgeschlagen, ein Schaum- und Reinigungsmittel aus Kartoffelsaft unter Zusatz von 75% Ätzkalilauge von 10° Baumé herzustellen, während der Erfinder des FP 893 376 Alkalisalze von verzweigtkettigen Säuren mit 10—20 Kohlenstoffatomen als Reinigungsmittel vorschlägt. Das FP 921 596 ist dadurch interessant, daß es minderwertige Reis- oder Maismehle mit mehr Alkalilauge zu versetzen lehrt, als zur völligen Verseifung der Fette nötig ist. Die ausgereifte Paste wird auf 105°—110° erhitzt und bildet dann nach Angaben der Patentschrift ein gutes Seifenersatzmittel. In den FP 52 408/885 012 wird ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen aus Korkpulver durch Aufkochen mit 5proz. Natronlauge unter Schutz gestellt. Das FP 927 322 mischt Schmieröle zur Vermeidung der Korrosion mit Alkalinitrophenolaten. In der Hitze härtbaren Harzen aus Aldehyden und Harnstoff sollen gemäß FP 924 367 Alkali-Sulfite zugefügt werden. Die Schweiz. P. 242 834 und 247 920 beziehen sich auf die Benutzung der Natriumsalze von hochmolekularen Äthern der Dioxynaphthalinsulfosäure als Waschmittel. Wenn beabsichtigt wird, Kautschuk eine Schwammstruktur zu verleihen, empfiehlt es sich nach DRP 923 699, Ammoniumkarbonat oder Natriumbikarbonat mitzuverwenden. Eine Arbeit von Klempt (Brennstoffchemie **30**, 148, 1949) über die Blausäure des Kokereigases als Kohlenwertstoff ist an dieser Stelle interessant, weil darin Wege gezeigt werden, um Ammonrhodanid nach verschiedenen Richtungen weiter zu verarbeiten.

Abgesehen von den für die Synthese ausschlaggebend wichtigen metallorganischen Verbindungen mit Magnesium, Beryllium oder Aluminium spielen Erdalkaliverbindungen für unsere Betrachtung keine sehr bedeutsame Rolle. Wir finden z. B. im FP 918 067 Bariumverbindungen von Alkylphenolen als Hochtemperaturschmiermittel für Dieselmotoren und begegnen auch im AP 2 438 876 einem ähnlichen Gedanken, der sich auf das Bariumsalz eines Diphenyldithiophosphorsäuredisulfids bezieht. Magnesiumsalze von Rohprodukten der Paraffinoxydation sind gemäß FP 54 005/903 538 zur Herstellung von Schmieremulsionen wichtig. Interessante Reaktionen von Berylliumdiäthyl (Angew. Chem. **61**, 40, 1949) und die hohe Bedeutung von Aluminiumlacken für die Farbenindustrie seien lediglich erwähnt.

8. Seifen

Auch auf diesem wirtschaftlich so wichtigen Gebiet begnügen wir uns mit der Zitierung einiger richtungweisender Patente. Nach DRP 118 233, 122 886 und 123 297 sollen Papiere dadurch wasserdicht gemacht werden, daß sie mit Harzseifen und Phenanthren getränkt werden. Bei der Verseifung spielen neuerdings auch Behandlungen mit Ammoniak wieder eine gewisse Rolle, weil sie zu Ammoniakseifen mit besonderer Reinigungskraft führen können (DRP 43 340, 72 921, 91 142, 113 895, FP 3 441/85, AP 183 986, 184 512).

Harzseifen bilden den Gegenstand der DRP 45960, 50817, 83481 usw. Spezialseifenpräparate wie Seifenpulver, Seifenpapier usw. werden nach Vorschriften fabriziert, die sich u. a. in den DRP 99954, 199662, AP 902750, 1040530 usw. finden. Die Herstellung von flüssigen Seifen hat das Dän. P. 11344/08 zum Ziele. Auf die vielseitigen Vorschriften über medizinische Seifen, kosmetische Seifen, Bleichseifen und Seifen mit Zusätzen von Benzin, Benzol, Spiritus, Terpentinöl oder Petroleum ist hier ebenso wenig einzugehen, wie auf die mannigfachen Vorschläge, die sich auf Heranziehung von Wasserglas (z. B. DRP 196393, 214555 usw.), Aluminiumsilikat, Hypochlorit oder dgl. erstrecken. Erwähnt seien lediglich das DRP 114449 bzw. das FP 749/12, die die Fettspaltung mittels Naphthalinsulfofettsäure betreffen.

Die neuzeitliche Entwicklung der Seifenindustrie, die sich dem steigenden Wettbewerb der synthetischen Waschmittel (vgl. Abschn. 2) ausgesetzt sieht, wird in einer Reihe von Fortschrittsberichten geschildert, die u. a. in Chem. Zbl. **1947**, I, 473, 765/66 und **1947**, II, 946 besprochen sind. Der Vorgang der Verseifung wird im gleichen Referatenorgan **1947**, I, 377 näher behandelt. Die Anzahl der Patente ist so bedeutend, daß hier nur einige wenige angeführt werden können. Allgemein sind die FP 917618, 918215 und 918335 zu vergleichen. Auch die weiteren FP 53901/896797, 901553, 922090, 923140, 924405, 924906 und 925563 sind für denjenigen Interessenten wichtig, der sich näher mit dem angezogenen Gebiet beschäftigt. Im FP 921820 findet sich der Vorschlag, Bohnermassen und auch Seifen mit Insektiziden zu vermischen, um besondere Schutzwirkungen zu erzwingen. Die FP 52433/883272 betreffen die Gewinnung eines Seifenersatzes aus gelatinösen Flechtenabkochungen; sie ähneln darin dem Vorschlag des FP 899129. Im FP 921025 wird ein besonderes Verfahren beansprucht, um Benzin mittels Seifengelen zu verfestigen. Wasserfeste plastische Massen werden aus Asbest oder Faserstoffen, Erdöl und Stearinsäureseifen aus Wollschweiß aufgebaut (FP 925545). Nach Mitteilungen von Stearns und Mitarbeitern (J. chem. Physics **15**, 496, 1947) sollen sehr beständige Emulsionen durch Eintragung von Kohlenwasserstoffen in Lösungen von Kaliumlaureat bzw. Kaliummyristat entstehen.

Was nun die Gewinnung spezieller Seifen anbelangt, so ist auf das FP 926608 über Schmieröle mit Lithiumseifen, auf Aminoseifen (Seifensieder-Ztg. **72**, 178, 1946), auf Schmierfette aus Erdalkaliseifen gemäß FP 923045, 923391/92, 923767 usw. zu verweisen. Aluminiumseifen spielen in vielen Rezepturen eine wichtige Rolle (FP 918994 usw.). Emulsionen aus Fettsäureseifen von Quecksilber, Blei, Zink, Magnesium oder Calcium werden im FP 919566 beansprucht. Das FP 921455 schlägt vor, Seife auf Filmen aus Methylzellulose als Reinigungsmittel zu benutzen, während nach FP 892281 ammoniakalische Lösungen einer Abkochung von Seifenkraut zum Abbeizen von Maschinenteilen verwendet werden sollen.

9. Schwermetalle

Allgemein spielen Schwermetallverbindungen mit organischen Gruppen beim Aufbau von Farbstoffen und als Farblacke eine wichtige Rolle. Außerdem begegnen wir interessanten Verbindungen dieser Art in der analytischen Chemie als Reagenzien z. B. auf Kupfer, Kobalt, Nickel usw.

Zinksalze von Xylylenmercaptanen verbessern gemäß FP 927446 schon in Mengen von 0,05 bis 5% die Knetbarkeit von Kunststoffpolymerisaten sehr erheblich. Zink- oder Calciumalginate spielen nach FP 920406 als Farbpigmente für Anstriche eine Rolle, und endlich sind Zinkthiocarbamate als Bekämpfungsmittel gegen Schädlinge von gewisser Bedeutung. Das Schwergewicht bei organischen Quecksilberverbindungen liegt auf dem Gebiet der Saatgutbeizen bzw. der Chemotherapie (vgl. Ind. Eng. Chem. **38**, 247/48, 1946). Um Beispiele für präparative Herstellung von Organoquecksilberverbindungen zu geben, seien entsprechende Referate im Chem. Zbl. **1948**, II, 681, 689, angezogen. In Bezug auf Kupfer stehen kupferhaltige Azofarbstoffe im Vordergrund (z. B. Schweiz. P. 243334, 248697/98, 249288/90, AP 2437699, Schweiz. P. 248699/705, FP 927444, 906862, 930372). Auf Zelluloseazetatgrundlage wird unter Zuhilfenahme von Verbindungen des Kupfers oder anderer Schwermetalle ein schalldämpfendes Isoliermaterial erzeugt, das als Ersatz für Balsaholz dienen kann. Auf die Wichtigkeit von Kupferseide mag hier lediglich der Vollständigkeit wegen hingewiesen sein. Kainrath gibt in Angew. Chem. **60**, 36 (1948), einen guten Überblick über die Fortschritte auf dem Gebiete der Sensibilierungsfarbstoffe für photographische Halogensilberemulsionen. Eine organische, schwefelhaltige Goldverbindung wird z. B. im FP 928699 beschrieben. Hinsichtlich der Blei[6])- bzw. Zinn-Verbindungen gehört den Substanzen nach Art des Tetraäthylbleies das größte Interesse. Langenbeck (Angew. Chem. **61**, 186, 1949) macht darauf aufmerksam, daß organische Katalysatoren, z. B. Benzoylcarbinol, im Gemisch mit Bleiglätte besonders geeignet sind, Formaldehyd zu Glycerinaldehyd zu kondensieren. Organische Wismutverbindungen (z. B. Pharmazie **3**, 217, 1948) spielen in der Chemotherapie eine Rolle. Die Chromverbindungen sind nicht nur als Farblacke sondern auch in Verbindung mit Azofarbstoffen wichtig (J. Amer. chem. Soc. **69**, 990, 1947). Eisenverbindungen, als wesentlicher Bestandteil von Farblacken bekannt, sind nach Angaben im FP 923004 auch als Pigmente interessant, die transparenten Überzugsfarben auf Grundlage von Celluloseestern zugefügt werden sollen.

Die Alkylthiophenolate von Metallen dienen gemäß FP 917395 dazu, Schmiermittel gegen hohe Temperaturen beständiger zu machen. Brintzinger und Munkelt haben in Z. anorg. Chem. **256**, 65, 1948) einen ausführlichen Beitrag über Komplexverbindungen und Salze der Äthylendiamintetraessigsäure veröffentlicht, dessen Inhalt sich in erster Linie auf entsprechende Verbindungen von Lithium, Beryllium, Yttrium, Cadmium, Zink, Mangan, Quecksilber, Wismut und Erdalkalien erstreckt. Die Arbeit ist um so bedeutsamer, als neuerdings auch die Salze anderer, ähnlich substituierter Essigsäuren in verschiedenen Richtungen eine Rolle zu spielen beginnen.

[6]) Vgl. z. B. FP 926718.

Tagungsbericht

Bericht über die Tagung der Textilchemiker und -Koloristen in Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949

Von H. Zahn (Heidelberg) (Eingegangen am 17. November 1949)

E. Elöd-Badenweiler begrüßte als Präsident der Vereinigung der Textilchemiker und -Koloristen sowie als Tagungsleiter die Teilnehmer und Gäste aus dem In- und Ausland. Die Geschichte des IVCC (Internationaler Verein der Chemiker-Coloristen) bis zur Auflösung im Jahre 1948 und die Neukonstituierung eines deutschen Vereins wurde geschildert. Im zweiten Teil seines Vortrages gab Prof. Elöd einen Abriß der Entwicklung der Textilwissenschaft, der volkswirtschaftlichen Bedeutung der Textilindustrie und behandelte schließlich die Morphologie, Mizellarstruktur und Kolloidchemie der natürlichen und synthetischen Fasern. Die neueste Entwicklung der Textilchemie z. B. die Verwendung synthetischer hochmolekularer Stoffe ferner Methoden, durch Querbindungsreaktionen die Eigenschaften der Faser zu modifizieren, wurden gestreift (vgl. Melliand Textilber. **30**, 265, 1949).

Staatspräsident L. Wohleb begrüßte im Namen der südbadischen Landesregierung die Teilnehmer der Tagung und betonte, daß die angewandte Wissenschaft in mancher Beziehung die Krönung der sogenannten reinen Forschung darstelle.

L. Kollek-Ludwigshafen: Vollsynthetische Kunststoffe in der Textilindustrie. Mit Hilfe einer ausführlichen Tabelle wird eine allgemeine Übersicht der synthetischen Kunststoffe vermittelt unter besonderer Berücksichtigung derjenigen, welche in der Textilindustrie praktisch verwendet werden. Die Verwendung der Kunststoffe gliedert sich in: a) Kunststoffe als Fasern, b) Kunststoffe zur Textilveredlung und c) Verwendung von Kunststoffen im Textilmaschinenbau. Von den synthetischen Fasern werden die mechanischen und chemischen Eigenschaften der PC-Faser (nachchloriertes Polyvinylchlorid), Nylon, Perlon, Perlon U (Polyurethanfaser) besprochen und auf die in den angelsächsischen Ländern entwickelten neuesten synthetischen Fasern, wie Polythen, Saran usw. aufmerksam gemacht. Unter den Anwendungen der Kunststoffe für die Textilveredlung werden die Sachgebiete des Schlichtens, Appretierens, Imprägnierens und Ausrüstens behandelt.

L. Orthner-Frankfurt/M.: Nichtionische kapillaraktive Verbindungen. Nach einem Überblick über die Konstitution und Synthese der Peregale wird ein Mikrofilm von Reumuth vorgeführt, welcher den Mechanismus des Waschvorganges und die Phasentrennung der kolloiden Lösungen veranschaulicht und schließlich die Vorgänge beim Auflösen der kapillaraktiven Verbindungen in Wasser sehr eindrucksvoll zeigt.

W. Weltzien-Krefeld: Substantive Färbevorgänge. Bei der substantiven Färbung handelt es sich um Adsorptionsgleichgewichte, die nach sorgfältigen Messungen umkehrbar sind. Es werden die Unterschiede zwischen der Viskose- und der Kupferkunstseide dargelegt und die Einflüsse der Faserstruktur auf die Einstellung der Gleichgewichte beim Färben gezeigt. Die Geschwindigkeit der Aufnahme substantiver Farbstoffe durch Kupferkunstseide übertrifft diejenige von Viskosefasern erheblich. Zur Deutung wurden systematische Versuche ausgeführt, die beweisen, daß die äußeren Schichten der Viskosefasern die Diffusion der Farbstoffe abbremsen. Die äußere Schicht kann mikroskopisch sichtbar gemacht werden und läßt sich durch vorsichtige alkalische Behandlungen sowie durch mechanisches Zerreißen beschädigen, wodurch die Aufnahmegeschwindigkeit der Farbstoffe zunimmt und sich den Verhältnissen bei der Kupferkunstseide annähert. Die Ergebnisse bestätigen die Messungen von Elöd und Fröhlich über Schichten verschiedener Dichte bei Viskose- und Kupferkunstseiden.

O. Eisenhut-Heidelberg: Über Silikone [vgl. Melliand Textilber. **30**, 462, 1949]. Zur Gewinnung der Silikone werden besonders die Organosiliziumhalogenide (Typ $R_n Si Cl_{4-n}$) verwendet. Solche Halogenverbindungen hydrolysieren leicht zu Organo-Silanolen und bilden anschließend unter Wasserabspaltung Produkte vom Typ R_n—SiO, dabei kann R jeden beliebigen organischen Rest bedeuten. Aus den Verbindungen lassen sich hochmolekulare Substanzen mit Ketten-, Netz- und Raumstrukturen aufbauen. Die wichtigsten technischen und wissenschaftlichen Methoden zur Synthese der Ausgangsstoffe werden aufgezählt. Die verschiedenen kettenförmigen (Silikonöle- und -fette) und netzförmigen (Silikonkautschuk und -harze) Produkte zeichnen sich durch hohe Beständigkeit gegen Kälte wie Wärme und hohes elektrisches Isoliervermögen aus. Nach Besprechung der verschiedenartigen Anwendungen in der Technik wird auf ein Spezialprodukt, bouncing putty (hüpfender Kitt) aufmerksam gemacht, welches sich bei langsamer Verformung plastisch und bei rascher Beanspruchung hochelastisch verhält.

W. Kling-Düsseldorf: Über den Zustand von Waschmitteln in wässrigen Lösungen. Ein Referat über neuere Arbeiten über den Mizellarzustand von Seifen (McBain, Hartley, Hess, Gundermann, Kiessig, Philipoff und Stauff, Harkins, Corrin, Mattoon und Stearns. Die neuesten amerikanischen röntgenographischen Forschungsergebnisse haben zu einer Bestätigung des Modelles von Hess für die Mizelle (mit Anordnung der Moleküle in Doppelschichten mit dazwischen gelagerten Wasserlamellen) geführt. Neue Phänomene sind die Erscheinungen der Solubilisation, des „Wasserlöslichmachens“ von Kohlenwasserstoffen und dergleichen durch die Mizelle. Nach Preston ist das Einzelion Träger der Waschwirkung. Das Maximum der Waschwirkung wird daher bei einer kritischen Konzentration des Waschmittels erreicht. In der Praxis arbeitet man im allgemeinen unterhalb dieser c_k. Neue Untersuchungen in Düsseldorf bestätigten die Befunde von Preston im wesentlichen.

G. Schwen-Ludwigshafen: Textilhilfsmittel-Synthesen [vgl. Melliand Textilber. **30,** 351 (1949)]. Entsprechend der verschiedenen Anwendungsgebiete in der Textilindustrie werden die Textil-Chemikalien eingeteilt in Anorganika und niedermolekulare Organika, organische Naturprodukte, veränderte Naturstoffe und Synthetika. Die Menge der Textilhilfsmittel in Beziehung zur Gesamtmenge der verarbeiteten Fasern wird erstmalig zahlenmäßig zu etwa 10% ermittelt. Der heutige Stand der Textilhilfsmittel-Synthese wird mit Hilfe zahlreicher Formelbilder veranschaulicht. Die Bildung von Harnstoff- bzw. Melamin-Formaldehyd-Harzen auf der Faser läßt sich formelmäßig erfassen. Die Theorie der egalisierenden Mittel wird durch einen Vergleich von Fettalkylpolyglykoläthern mit Polyvinylpyrrolidon gestützt. Eine neue Prüfmethode zur Ermittlung der Waschkraft verschiedener natürlicher und synthetischer Waschmittel wird in Form von Kurven und Tabellen belegt.

O. Mecheels-Hohenstein: Textilchemie und Physiologie [vgl. Melliand Textilber. **30,** 553, (1949)].

J. Clauss-Krefeld: Der Filmdruck und seine Mechanisierung [vgl. Melliand Textilber. **30,** 472 (1949)]. Beschreibung mechanisierter Filmdruckverfahren und praktischer Erfahrungen.

H. Barth-Leverkusen: Über den Chemismus des Chrombeizendruckes. Der Aufbau der Chromfarblacke wird in Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der Farbstoffe und ihrer Fähigkeit, mit Chrom innere Komplexsalze zu bilden, geschildert. Die Chemie der Vorgänge, welche bei der Entstehung von Chromoxydhydrat aus dem Beizensalz ablaufen, wird besprochen. Man verwendet vor allem die Chrom-III-Salze nichtsubstituierter aliphatischer Säuren und zwar als Molekülverbindungen mit Wasser oder als Salze mit drei Chromatomen und sechs Säureresten im Komplex. Bei der Verwendung von Chrombeizenfarbstoffen im Druck kommt es auf die Fixierung der Farbstoffe und eine gute Auswaschbarkeit der Verdickungen an.

W. Jülicher-München: Wissenschaftliche Erkenntnisse an Druckverdickungsmitteln [vgl. Melliand Textilber. **30,** 308 (1949)]. Bisher fehlen Methoden zur Beurteilung von Verdickungsmitteln. Verfasser schlägt eine Reinheitsprüfung durch Zentrifugieren verdünnter Lösungen und Analyse des Zentrifugates vor. Zur Beurteilung der Ausgiebigkeit und Zügigkeit sollen Messungen im Höppler-Viskosimeter durchgeführt werden. Verdünnungskurven von Taragum, Diagum und Johannisbrotkernmehl werden diskutiert. Letzteres enthält drei verschiedene Anteile, wie aus viskosimetrischen und chemischen Daten hervorgeht. Kartoffelstärke besteht zu einem erheblichen Anteil aus Hüllensubstanzen, die chemisch dem Amylopektin nahestehen.

H. Rath-Tübingen: Über Veränderungen der Zellulose bei der Chlorbleiche. Zur Bestimmung von Karboxyl- und Karbonylgruppen gebleichter Zellulose werden die Karbonylgruppen mit Phenylhydrazon-p-sulfosäure zum Hydrazon kondensiert. Die Gesamtzahl der sauren Gruppen (Karboxylgruppen und Sulfosäuregruppen) läßt sich mit der Reversibel- Methylenblau- Methode von Weber und Husemann bestimmen. Hat man die Karboxylgruppen vor der Kondensation ermittelt, so ergibt die Differenz ein Maß für die Karbonylgruppen. Bei den gefundenen Karbonylgruppen handelt es sich nur um Aldehydgruppen. Viskosefasern enthalten mehr Karboxylgruppen und weniger Aldehydgruppen als Kupferfasern. Menge und Art der funktionellen Gruppen der Zellulose bestimmen die Farbstoffaufnahme. Zellulose, welche reich an Karboxylgruppen ist, nimmt z. B. basische Farbstoffe leichter, substantive dagegen schwerer als normale Zellulose auf. Die früher viel benützte Kupferzahl kann die Bleichwirkung nicht exakt erfassen, während die modifizierte Karbonylgruppenbestimmung sich als besonders geeignet erwiesen hat.

J. Müller-Krefeld: Die Anwendung der Küpensäure in der Färberei [vgl. Melliand Textilber. **30,** 364 (1949)]. Die freien Leukoverbindungen von Küpenfarbstoffen, die sogenannten Küpensäuren, lassen sich in Form kolloidaler Lösungen oder feinst verteilter Suspensionen erhalten. Diese Küpensäuren besitzen im Gegensatz zu den Natriumverbindungen keine Affinität zur Faser. Auf diesen Tatsachen baute die Verwendung von Küpensäure zum Färben von Zellulose auf. Vier verschiedene Verfahren wurden in Deutschland entwickelt, welche eingehend beschrieben werden. Die Textilien werden mit der Küpensäureflotte imprägniert und in einem weiteren Arbeitsgang durch Zugabe von Natronlauge und Hydrosulfit zum Aufziehen veranlaßt. Die Umwandlung in die Natrium-Leukoverbindung erfolgt augenblicklich. Vor- und Nachteile der Verfahren sowie die Weiterentwicklung besonders in den USA werden diskutiert.

W. Dietrich-Ludwigshafen: Indanthren-Naß-Dampf-Kontinue-Entwicklungsverfahren [vgl. Textilprax. **1949,** 333]. Beschreibung neuer kontinuierlicher Färbeverfahren mit Pigment-Küpenfarbstoffen (Du Pont Steam Prozeß und das Arbeiten auf der Williams Unit) und des von J. Müller in Ludwigshafen entwickelten Küpensäure-Verfahrens (vgl. vorst. Ref.). Neuere apparative Entwicklungen werden ausführlich beschrieben.

H. Reumuth-Witten an der Ruhr: Faserforschung und Textilchemie im Blickpunkt moderner Mikromethoden. Das Phasenkontrastmikroskop nach F. Zernicke (1935) wird beschrieben und seine Anwendung an Hand eines umfangreichen Mikrobildmaterials aus den verschiedensten Gebieten der Biologie, Medizin und Technik anschaulich belegt.

H. Zahn-Heidelberg: Über die Situation der Wollforschung, ferner Hinweis auf einfache Methoden zur Feststellung von Schädigungen. [vgl. Melliand Textilber. **30,** 275 (1949)]. Neue Erkenntnisse über den morphologischen und chemischen Aufbau der Wollfaser werden referiert. Die Rolle der Wasserstoffbrücken für die Superkontraktion und Erweichungstemperatur tierischer Haare wird besprochen. Für die rasche Feststellung von Wollschäden mit einfachsten Mitteln eignet sich eine Kombination der Messung von Bruchdehnung, Farbaufnahme, Alkalilöslichkeit, Superkontraktion und eine modifizierte Schwefelbleiprobe.

E. Elöd-Badenweiler: Zur Reaktionsfähigkeit der Polyamide und Polyurethanfasern [vgl. Melliand Textilber. **30**, 103, 239 405 (1949)]. Zwischen der Säurebindung von Polyamidfasern und ihrem Äquivalentgewicht besteht ein einfacher stöchiometrischer Zusammenhang, sofern man in einem bestimmten pH-Bereich arbeitet, in welchem sich nur die endständigen Aminogruppen des Amids dagegen nicht die Säureamidgruppen an der Säurebindung beteiligen. Die Molgewichtsbestimmung nach dieser neuen Methode führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Viskositätsmessungen, sie ist jedoch nur dann anwendbar, wenn bei der Herstellung der Polyamide kein Überschuß an sauren oder basischen Komponenten vorlag. Beziehungen zwischen der Aufnahme saurer Farbstoffe durch Polyamid- und Polyurethanfaser und der chemischen Konstitution und der pH- abhängigen Zahl der reaktionsbereiten Gruppen dieser Fasern werden an Hand von Tabellen und Kurven aufgezeigt. Auf eine vergleichende Betrachtungsweise wird besonderer Wert gelegt (Vergleiche Wolle, Seide, Polyamidfaser).

Die rund dreihundert Tagungsteilnehmer machten von der Möglichkeit der Diskussion regen Gebrauch.

Berichtigung

Zur Theorie der Strukturviskosität

Von S. Peter – Kolloid-Z. **114**, 44 (1949)

Die in der Arbeit dargelegten Überlegungen führten zu der Beziehung (9).

Von dieser gelangt man abweichend von der zum Druck gelangten Fassung zur Williamsonschen und weiter zur Binghamschen Gleichung durch folgende Überlegungen.

Ist in der Suspension im Ruhezustand nur eine geringe Aggregation vorhanden, die Konstante der thermischen Abbaugeschwindigkeit also sehr viel größer als die der thermischen Bildungsgeschwindigkeit, so kann bei höheren Schergeschwindigkeiten die thermische Bildungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Man erhält dann einen Ausdruck, der der empirischen Williamsonschen Gleichung analog ist (10).

Bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten können schließlich allgemein die thermischen Reaktionen vernachlässigt werden. Man erhält so eine Beziehung zwischen τ und q, die der empirischen Binghamschen Gleichung (11) analog ist.

Anm.: Die Arbeit gelangte versehentlich ohne Korrektur zum Druck. So blieb diese kleine Ergänzung unberücksichtigt.

Bücherbesprechungen

Neue Theorie der Elastizität und Festigkeit. Von E. Brandenberger-Zürich. 216 Seiten, 65 Abbildungen. (Zürich 1948, Schweizer Druck- und Verlagshaus).

Man kann dem Verf. darin zustimmen, daß die Elastizitätstheorie, wie sie heute gelehrt wird, noch kein abgeschlossenes Ganzes darstellt, sondern vielfach erst in Entwicklung begriffen ist. Ref. glaubt aber nicht, daß der vom Verf. des Buches beschrittene Weg etwas Wesentliches zu dieser Entwicklung beizutragen vermag. Tatsächlich sind die Untersuchungen schon viel weiter fortgeschritten, als der Verf. anzunehmen scheint, und schon der grundlegende Enzyklopädieartikel von Th. v. Kármán [Enzykl. d. math. Wissenschaften, Bd. 4, 4. Teilbd. S. 695 bis 770 (Leipzig 1913)] enthält eine noch heute lesenswerte und aufschlußreiche Darlegung der Verhältnisse oberhalb der Elastizitätsgrenze. Seither sind die Untersuchungen erheblich weitergeführt und ausgebaut worden, wovon das vom Verf. angegebene Literaturverzeichnis aber nur in sehr unvollkommener Weise Kenntnis nimmt. Der Unterschied zwischen Volumen- und Gestaltfestigkeit tritt in den neueren Untersuchungen über die Theorie der Plastizität deutlich hervor, wogegen die vom Verf. verwendete Unterscheidung in Gitterspannungen und Raumspannungen kaum zu befriedigen vermag. Die Vorstellung, daß der Aufbau der Körper ein Verhalten zeigt, wie es etwa einem „Stabgitter" entspricht, ist nicht begründet und dürfte kaum aufrecht zu halten sein, so daß auch der Begriff der Gitterspannungen in diesem Zusammenhang nicht klar ist — abgesehen davon, daß schon die Bezeichnung zu Bedenken Anlaß gibt. Für den Chemiker wären aus diesem Gebiete vor allem Ansätze und Betrachtungen über die Zähigkeit von Interesse, ein Begriff, der für den inneren Mechanismus der Stoffe wesentlich ist, auf den der Verf. jedoch kaum Bezug nimmt. — Ref. bezweifelt, daß die vom Verf. vertretene Auffassung und Darstellung in Fachkreisen Anklang finden wird. Th. Pöschl (Karlsruhe)

Tecnologíca industrial del moldeo de los plasticos. (Industrielle Technologie der Kunststoffbearbeitung). Von F. Castro Yánez-Beasain (Spanien). 264 Seiten, 121 Abbildungen. (Barcelona 1949, Editorial Seix Barral, S. A.)

Das Buch gibt einen anschaulichen Überblick über die verschiedenen Bearbeitungsmethoden und technisch wichtigen Eigenschaften der Kunststoffe und füllt damit eine Lücke in der spanischen Literatur. Für den deutschen Leser bringt das übersichtlich und flüssig geschriebene Buch wohl kaum etwas Neues. R. Haase (Marburg)

Tables azéotropiques. 1. Band: Azéotropes binaires orthobares. (Azeotropie-Tabellen. 1. Band: Binäre azeotrope Gemische bei Normaldruck). Von M. Lecat-Uccle-Bruxelles. 2. Auflage. 406 Seiten. (Brüssel 1949, Verlag Lecat).

Das Buch ist die zweite, wesentlich verbesserte und erweiterte Auflage des bekannten Tabellenwerkes „L'Azéotropisme" (1918). Der vorliegende erste Band enthält 6287 binäre azeotrope Gemische mit Angabe der Zusammensetzung und der Siedepunkte bei 760 mm Qu. Druck. 7003 binäre Systeme ohne azeotropen Punkt sind angeführt. Übersichtliche Register und Literaturverzeichnisse ergänzen das Werk. Der zweite Band soll die empirischen Gesetze der binären azeotropen Punkte graphisch und rechnerisch darstellen sowie die Tabellen für ternäre azeotrope Punkte enthalten.

Das Buch ist ein wertvolles Hilfsmittel für Chemiker, Physikochemiker und Chemie-Ingenieure. In den einzelnen Tabellen sind viele zusätzliche

Angaben zu finden, z. B. darüber, ob ein Entmischungsgebiet vorliegt. Es wäre zu begrüßen, wenn auch bei den ternären Systemen in dem noch nicht erschienenen 2. Band derartige umfangreiche Angaben vorliegen würden, damit man zwischen Extrema im Entmischungsgebiet(Maxima oder Minima auf Dreiphasenkoexistenzkurven) und echten ternären azeotropen Punkten (Maxima, Minima oder Sattelpunkte in der Siedefläche) unterscheiden kann. Haase (Marburg)

Taschenbuch der praktischen pH-Messung für wissenschaftliche Laboratorien und technische Betriebe. Von W. Kordatzki-München. 4. neubearb. Aufl. VIII/251 Seiten, 76 Abb. (München 1949, Verlag von Rudolph Müller u. Steinicke). Preis brosch. DM 17,—, geb. DM 19,—.

Kordatzkis Taschenbuch ist unter Wahrung des Charakters einer vorwiegend für den Praktiker bestimmten Einführung in die pH-Messung in 4. Auflage überarbeitet und erweitert erschienen.

Der theoretische Teil ist durch Hinweise auf die neueren flüssigkeitstheoretischen Anschauungen (Hydratisierung des H-Ions, Aktivitätstheorie, Brönsteds Definition der Säuren und Basen) ergänzt, ohne daß der Praktiker hierdurch mehr als nötig belastet wird.

Die Ausführungen über Meßmethoden, Elektroden, potentiometrische Meßgeräte und Kolorimeter werden infolge systematischer Überarbeitung unter Verzicht auf Überholtes dem derzeitigen Stand der pH-Meßtechnik gerecht: der Antimonelektrode sind beispielsweise 14, der Gaselektrode sogar 27 Seiten gewidmet, die Weiterentwicklung der Röhrenvoltmeter wird ebenso ausführlich aufgezeigt wie die der optischen und lichtelektrischen Kolorimeter sowie Fotometer und der pH-Regelung ist ein ihrer wachsenden Bedeutung entsprechender Raum vorbehalten.

Die Behandlung der Anwendungen, die lediglich durch einige Mitteilungen aus der Tabakindustrie bereichert ist, läßt wie bisher die besondere Bedeutung des pH-Wertes für die Kolloidchemie erkennen (Lebensmittel, biologische Substanzen, Papier, Zellstoff, Gummi, Lack, Gelatine, Leim, Leder, Ton und anderes mehr).

Der Leser wird begrüßen, Meßmethoden und Meßanordnungen unter Hinweis auf die Fehlerquellen kritisch behandelt und die mit ihnen gesammelten Erfahrungen aufgezeigt zu finden.

Die Schrifttumnachweise haben durch Anfügen der wesentlichen Arbeiten bis etwa zum Jahre 1942 beachtlich an Umfang gewonnen.

Im Anhang sind die Tabellen zur Auswertung von p_H-Messungen durch Angabe von Temperaturkorrekturen vervollständigt und weitere Tabellen (z. B. für Glaselektrodenketten) aufgenommen.
Kratz (Landshut)

Die Raman-Spektren von Olefinen. Von Josef Goubeau und Mitarbeiter-Göttingen. Beihefte zu der Zeitschrift „Angewandte Chemie" Nr. 56. 24 Seiten, 30 Tabellen. (Weinheim/Bergstr. u. Berlin 1948, Verlag Chemie). Preis broschiert DM 4.—.

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Ramanspektren von Kohlenwasserstoffen wurden vom Verfasser und seinen Mitarbeitern die Ramanspektren von 108 verschiedenen Proben von insgesamt 61 verschiedenen Olefinen aufgenommen und geordnet. Es wurden allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Ramanspektren einzelner Kohlenwasserstoffklassen abgeleitet durch das Auffinden von sog. charakteristischen Frequenzen, mit deren Hilfe gewisse Atomgruppierungen zu identifizieren sind.

Bei der Untersuchung der Olefinspektren stellte sich heraus, daß sich diese fast ausnahmslos aus den Linien der Doppelbindung zusammensetzen, die je nach der Substitution verschieden sind, und den Linien der an der Doppelbindung hängenden Akylradikale. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die unbekannten Spektren von Olefinen vorauszusagen.

Der Aufbau des Gesamtspektrums eines unbekannten Olefins erfolgt durch Addition der Frequenzen der Doppelbindung und aller vorhandenen Radikale. Die Übereinstimmung zwischen den vorausgesagten und beobachteten Spektren ist recht gut. Meistens stimmen 80—90% der Linien mit den Erwartungen überein. Darüber hinaus finden sich im beobachteten Spektrum nur wenige Linien, meistens schwache, die nicht innerhalb einer bestimmten Fehlergrenze mit einer vorausgesagten Linie übereinstimmen.

Auf dieser Grundlage können die Spektren von unbekannten Olefinen zu ungefähr 80—90% innerhalb einer Grenze von $\pm$ 10 cm^{-1} vorausgesagt werden, so daß dadurch Strukturbestimmungen und Reinheitsprüfungen von unbekannten Olefinen vorgenommen werden können.

Als Anwendung wurden einige Spektren von Olefinproben besprochen, die sich eindeutig als nahezu gleichteilige Gemische von mindestens 2 Olefinen herausstellten. Es wurden aus diesen Spektren diejenigen der reinen Stoffe abgeleitet unter Einsatz der in der Arbeit mitgeteilten Erfahrung. W. Hanle (Gießen)

The electron microscope. (Das Elektronen-Mikroskop). Von D. Gabor-Rugby. 2. Aufl., 106 Seiten mit 51 Abbildungen. (London 1948, Electronic Engineering). Preis brosch. 4s, 6d.

Die kurze Darstellung der Elektronenmikroskopie wendet ihr Hauptinteresse einer physikalischen Einführung und theoretischen Fragen zu. In zwei einleitenden Kapiteln wird die geometrische und die Wellen-Optik der Elektronen behandelt. Weiter wird das Durchstrahlungsübermikroskop und die bei diesem vorliegende Entstehung des Kontrastes beschrieben, wobei auf die Rolle der Linsenfehler und der Fresnelschen Beugung eingegangen wird. Im Anschluß hieran wird die Auflösungsgrenze und die Kontrastgrenze erörtert, dann folgt die Beschreibung einiger kommerzieller Übermikroskope und ein kurzes Kapitel über die Anwendungen. Eingestreut finden sich Abschnitte über die ohne Linsen arbeitenden Elektronenmikroskope und das Raster-Mikroskop. — Hieran schließen sich theoretische Untersuchungen über die Möglichkeiten künftiger Verbesserungen an Mikroskopen mit unkorrigierten und korrigierten Objektiven. Hier behandelt der Verfasser besonders die Hochfrequenzlinsen und die von ihm selbst vorgeschlagenen Raumladungslinsen. Dann wird die äußerste Grenze der Elektronenmikroskopie unter dem Gesichtspunkt des Kontrastes einzelner Atome untersucht. Nach Bemerkungen über das Protonenmikroskop und Schilderungen der elektronischen Untersuchungsmethoden mittels Beugung und Spektrographie beschließt ein Anhang über die Beugungstheorie des Elektronenmikroskopes das Buch.

Die Darstellung enthält auf knappem Raum eine relativ vollständige Darstellung des Gesamt-

gebietes, bei der entsprechend der Aufgabenstellung jedoch die Präparationstechnik und die Ergebnisse übermikroskopischer Untersuchungen nur kursorisch behandelt sind.

Im Vorwort zur zweiten Auflage bezeichnet der Verfasser als seine Absicht, eine faire Darstellung der grundsätzlichen Fortschritte zu geben. Man stellt mit Freude fest, daß dies auch bezüglich deutscher Beiträge gelungen ist, wenn natürlich auch die neueren Ergebnisse — das Manuskript ist im Mai 1947 abgeschlossen — noch nicht erwähnt sein können. v. Borries (Düsseldorf)

Weitere Fortschritte in der Blutgerinnungslehre. Von K. Lenggenhager-Bern. VII/243 Seiten mit 65 Abbildungen. (Stuttgart 1949, Georg Thieme Verlag). Preis geb. DM 19,50.

Der Verfasser dieses Buches, der Direktor der Berner Chirurgischen Klinik, hat sich fast zwei Jahrzehnte hindurch sehr eingehend experimentell mit der Physiologie und Pathologie der Blutgerinnung befaßt. Er gibt hier im Wesentlichen eine Zusammenfassung der Ergebnisse seiner eigenen Arbeiten ohne auf diejenigen anderer Forscher mehr als unbedingt notwendig einzugehen. Insofern gewinnt man aus dem Buche kein besonders genaues Bild von dem augenblicklichen Stande der Blutgerinnungslehre. Trotzdem wird der Forscher auf diesem Gebiete aus den Ausführungen Lenggenhagers sehr viele Anregungen schöpfen. Dies gilt ganz besonders für das Kapitel über das „Thrombokatalysin". Mit diesem Namen belegt L. einen Stoff von Trypsincharakter, der die Umwandlung der inaktiven Plasma-Prothrombokinase in aktive Kinase bewirken und dadurch den ersten Anstoß zur Entstehung des Thrombins geben soll. Die Existenz dieses Stoffes wurde erstmalig von den Amerikanern Ferguson und Erickson (1940) angenommen; sie gaben ihm den Namen „Thromboplastisches Ferment". Die neueren Arbeiten L.'s enthalten, wie mir scheint, wichtige Belege für die tatsächliche Existenz dieses Stoffes, dessen Fehlen im Blute das Krankheitsbild der Hämophilie hervorrufen soll. L. steht auf dem unitarischen Standpunkt in der noch immer umstrittenen Frage nach der Bedeutung der Zellen für die Blutgerinnung. Die Blutplättchen haben nach seiner Auffassung mit der Einleitung der Blutgerinnung nichts zu tun, während die klassische Lehre ja annahm, daß ihr Zerfall unter Abgabe von Thrombokinase die Bildung des Thrombins und damit den ganzen Gerinnungsvorgang auslöst. In dieser Frage scheint dem Referenten das letzte Wort noch nicht gesprochen zu sein; beide Parteien, die unitarische und die dualistische, können gewichtige Gründe für ihre Auffassung anführen. In einigen Punkten steht die Auffassung L.'s im Gegensatz zu sicheren Ergebnissen der Physiologie und Chemie der modernen Blutgerinnungsforschung. So stellt z. B. das Thrombin zweifellos keine Ca-haltige Verbindung von Prothrombin und Thrombokinase vor. Ferner kann an der Existenz und Reaktivierbarkeit des Metathrombins, die L. nicht anzuerkennen scheint, nicht gut gezweifelt werden.

E. Wöhlisch (Illertissen)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Klemm, H., **Die Rauhigkeitswert-Bestimmung mit Hilfe des Flachschliffverfahrens.** (Arch. Metallk. **2**, 46, 1948).

Alle mikroskopischen Verfahren zur Ermittlung der Profilkurve und der Rauhigkeitswerte einer Oberfläche haben den Nachteil, daß die Vergrößerung in beiden Koordinatenrichtungen gleich groß ist. Das Flachschliffverfahren erstreckt sich im Gegensatz zum Quer- oder Normalschliffverfahren auf eine Koordinatenrichtung, die Profilhöhe, so daß eine „Mehrvergrößerung" des Mikrobildes in dieser einen Richtung bei entsprechender Wahl des Flachschliffwinkels eine Widergabe des Oberflächenprofils auch bei sehr geringem Abbildungsmaßstab ermöglicht. Die Profilkurve wird übertrieben, aber doch der wahren Oberflächengestalt entsprechend wiedergegeben. Der Gesamtüberblick über den Verlauf der Profilkurve wird wesentlich verbessert.

Haase (Frankfurt a. M.)

Gottwald, F., **Optische Verfahren zur Prüfung der Oberflächengüte.** (Kunststoffe, **38**, 74, 1948).

Es werden Arbeitsweise und Anwendungsbeschränkung der verschiedenen Verfahren zur Beurteilung und Ausmessung der Oberflächengüte besprochen. Eine nach dem Lichtschnittverfahren nach Schmaltz arbeitende vereinfachte Anordnung nach F. Frischmuth, bestehend aus einem Metallmikroskop und einem einfachen Zusatzgerät, wird beschrieben. Der Beleuchtungsstrahl trifft hier senkrecht auf, die Beobachtung erfolgt schräg. Dem Nachteil der hierbei bestehenden Verflachung der Profilkurve der Oberfläche wird der Vorteil der Möglichkeit gleichzeitiger mikroskopischer Übersichtsaufnahmen gegenübergehalten. Als Beispiele werden zwei Lichtschnitt- und Übersichtsaufnahmen von einem Kunstharz verschiedener Oberflächengüte gezeigt.

Trautvetter (Troisdorf)

Fricke, R.-Neckarhausen, **Zur Oberflächenenergie fester Metalle.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 72, 1948).

Bei der in früherer Arbeit durchgeführten Berechnung der Oberflächenenergie der Metalle aus der Sublimationswärme wurde der Unterschied des Atomzustandes im Kristallverband („Ionenzustand") gegenüber dem im Gaszustand nicht berücksichtigt. Da eine experimentelle Nachprüfung der errechneten Werte noch aussteht, werden diese mit den experimentell bestimmbaren Werten für die Oberflächenenergie der Metalle flüssig-gas ins Verhältnis gesetzt ($\sigma_{f/g}/\sigma_{fl/g}$) und dieses Verhältnis verglichen mit $\sigma_{f/g}/\sigma_{fl/g}$-Werten von Stoffen (Wasser, organ. Verbindungen) bei denen beide Werte $\sigma_{f/g}$ und $\sigma_{fl/g}$ durch das Experiment ermittelt wurden. Der Vergleich erbringt Ähnlichkeit der Verhältniszahlen und damit größenordnungsgemäße Richtigkeit der errechneten $\sigma_{f/g}$-Werte.

Trautvetter (Troisdorf)

Baukloh, W.-Berlin, **Treibwirkungen durch Spaltungskohlenstoff aus dem Kohlenoxydzerfall.** (Forschung u. Fortschr. **24**, 11, 1948).

Wie durch Modellversuche erhärtet wurde, ist der durch Eisen, Kobalt oder Nickel katalysierte Umsatz von CO-Gas gemäß der Gleichung $2CO \rightarrow C + CO_2$ die Ursache von Zerstörungsvorgängen, die sich in porösen, Fe-, Co- oder Ni-haltigen und CO-Gas bei höheren Temperaturen ausgesetzten Stoffen durch Abscheidung von festem Kohlenstoff abspielen. Diese Erscheinung ist von Bedeutung bei feuerfesten Materialien, bei Reduktion von Eisen u. a. und wurde auch bei Methan gemäß der Umsetzung $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ beobachtet. Trautvetter (Troisdorf)

Race, E.-Leeds, **Der Abbau der Baumwolle beim Auslegen im Freien, besonders in Industriegebieten.** (Soc. Dyers and Colourists, **65**, 56, 1949).

Die bekannten chemischen, physikalisch-chemischen und textil-mechanischen Methoden zur Ermittlung des Abbaugrades werden gründlich nach Anwendbarkeit und Aussagebedeutung gewürdigt. Die Veränderungen der sommers ausgelegten Baumwolle unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung und der Luft werden auf 4, vielleicht auch 5, molekulare Vorgänge zurückgeführt, von denen die ersten drei nur der Bestrahlung allein bedürfen:

a) Aufhebung glukosidischer Bindungen durch die Bestrahlung.
b) Lockerung solcher Bindungen oder Umlagerung der Moleküle in eine weniger stabile Form (durch anschließende Dunkelreaktion mit Sauerstoff nachweisbar).
c) Möglicherweise Aufhebung von Querverbindungen zwischen den Molekülketten.
d) Sprengung der nach b) gelockerten Bindungen.
e) Direkte Oxydation von Hydroxylgruppen, wozu sowohl Sauerstoff wie UV-Licht erforderlich sind.

Sorgfältige Bestimmungen von Kupferzahl, Carboxylgruppengehalt, Polymerisationsgrad und Reißfestigkeit im Sommer, im Winter, mit und ohne Ausschluß der umgebenden Atmosphäre bzw. des Lichts führen zu folgenden Schlüssen: Die der Belichtung folgende Dunkelreaktion hat nur geringen Umfang. Der besonders starke Abbau im Winter ist verursacht durch den hohen Schwefelsäuregehalt der Atmosphäre infolge des winterlichen Kohlenverbrauchs (in dichtbesiedelten Gebieten, Leeds!). Es wird vermutet, daß die gebildeten Carboxylgruppen sich vorwiegend in 6-Stellung am Glukopyranosering befinden. Für die Strahlungsschutzwirkung von Chromoxyd- und Eisenoxyd-haltigen mineralischen Farben (Khaki) werden Erklärungsmöglichkeiten aufgeführt.
Sippel (Freiburg i. Br.)

Wicke, E.-Göttingen, **Wasserstoffaustauschkatalysen an oxydischen Kontakten.** (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 86, 1948).

Im Rahmen einer größeren Arbeit über reaktionskinetische und strukturelle Zusammenhänge bei der heterogenen Katalyse erfolgt am Beispiel der Umwandlung von i-Propanol in Propen an oxydischen Kontakten zunächst eine Untersuchung der Kontaktoberfläche (deutscher Bauxit) durch kalorimetrische Bestimmung der Adsorptionswärmen (w_a) von H_2O, i-Propanol, Propen und Propan. Die Messungen erbringen: 1. Gehemmte Adsorption hoher, mit Belegungsdichte stark abfallender w_a (ca. 30 Kcal/Mol) an 10—20% der Oberfläche. 2. Ungehemmte Adsorption an der restlichen Oberfläche, w_a linear mit der Belegungsdichte abnehmend. 3. Adsorption in Mehrfachschichten. Die ungehemmte Adsorption erfolgt wahrscheinlich über H-Brückenbindungen an mehreren OH-Gruppen oder O-Partikeln der oxydischen Kontaktoberfläche. Für die gehemmte Adsorption wird auf Grund von Isotopenmessungen ein stärkeres Zusammenwirken mindestens zweier benachbarter O-Partikeln des Kontaktes auf die Hydroxylgruppen des Adsorbates und zwar wegen der beobachteten Aktivierungsschwelle unter deren energetischer Beanspruchung angenommen. Als Ursache der gehemmten Adsorption ist eine teils auf die dem γ-Al_2O_3 eigenen „natürlichen" Fehlstellen teils auf Beimengungen zurückzuführende Inhomogenität der Oberfläche anzusehen.
Trautvetter (Troisdorf)

Honigmann, B.-Berlin, **Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtsform von Hexamethylentetraminkristallen.** (Forschung. u. Fortschr. **24**, 12, 1948).

Die Gleichgewichtsform von Hexamethylentetramin (mit den Flächen 011, 001, 112) wird erhalten, indem die aus der Dampfphase gewonnene Wachstumsform bei konstanter Temperatur eine zeitlang in ihrem eigenen Dampfe sich selbst überlassen wird. Deutung dieser spontanen Trachtänderung erfolgt durch Annahme der Beseitigung zweidimensionalen Keimbildungsarbeit durch Hohlkantenwirkung nicht nur arteigener sondern auch kombinierter Hohlkanten (Unterlage/Kristall). Bezüglich der letzteren kann noch nicht entschieden werden, ob dieselbe verursacht ist durch Adhäsionskräfte der Unterlage oder durch bereits beim Wachstum an diesen Stellen entstandene arteigene Hohlkanten durch Ausbildung nicht voll ausgewachsener Netzebenen.
Trautvetter (Troisdorf)

II. Film- und Fadenforschung

Kuhn, W. und H. Kuhn-Basel, **Die Starrheit von Molekülketten und ihre Bestimmung aus Viskosität und Strömungsdoppelbrechung in verdünnten Lösungen.** (J. Colloid Science **3**, 11, 1948).

Nach vorhergehender Definition des Begriffs des statistischen Fadenmolekülelements und Ermittlung der Verteilungsfunktion für den Abstand der Molekülenden werden ausgehend von diesen Größen Zugelastizität, Relaxationseffekt, Strömungsdoppelbrechung und Viskosität besprochen. Der deutsche Leser findet eine ausführliche Darstellung der mathematischen Grundlagen in den Helvetica chimica acta ab 1943 (Der Ref.).
Sippel (Freiburg i. Br.)

Menkart, J. und J. B. Speakman, **Das Filzen tierischer Fasern.** (J. Soc. Dyers Colourists **64**, 14, 1948) (nach einem deutschen Auszug Melliands Textilber. **29**, 212, 1948).

Der Walkeffekt bei Wolle ist vom pH-Wert und in alkalischen Flotten auch noch von der Temperatur abhängig. Die Verfasser führen dieses Verhalten der Wolle auf die Cystinbindungen der Fasern zurück, die in sauren Medien stabil, in alkalischen Medien aber — je nach der Temperatur — instabil sind. In ähnlicher Weise läßt sich die pH-Abhängigkeit des Schrumpfens beim Leder erklären. Ein Weichmachen der Haarspitzen und

eine Härtung der Wurzelenden führen zu einer Erhöhung des Walkeffektes. Eine Härtung wird erreicht durch Behandeln mit Mercuriazetat in verdünnter Essigsäure bei 25° C. Weichmachende Reagenzien können oxydierende Verbindungen — wie Mercurinitrat in Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und Überchlorsäure — oder stark reduzierende Substanzen sein, etwa Natriummetabisulfit. Auf Disulfidbrücken wirken sie spaltend.

Teves (Mannheim)

Elöd, E.-Badenweiler und H. Zahn-Heidelberg, **Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion: Über die Einwirkung von Phenolen auf Wolle, Roßhaare, Naturseide und Polyamidfasern.** (Melliand Textilber. **30**, 17, 1949).

Während nach Speakman die Superkontraktion tierischer Fasern durch eine Aufsprengung speziell von Cystinbindungen hervorgerufen wird, welche die langen Polypeptidketten quer vernetzen, woraufhin Schrumpfung unter regelmäßiger Faltung der Polypeptidketten erfolgen soll, vertreten die Verfasser die Auffassung, daß die Aufhebung der Kohäsion der Peptidketten auch in der Beseitigung von Wasserstoffbrücken oder Salzbindungen bestehen kann und daß statt einer regelmäßigen Faltung eine statistische Desorientierung der Mizellen bzw. Molekülketten des Keratins eintritt, also eine Art von Schmelzvorgang. Diese Auffassung wird bestätigt durch Superkontraktionserscheinungen bei Keratin infolge Temperaturerhöhung bzw. durch Formamideinwirkung, wobei Cystinbindungen nur eine sekundäre Rolle spielen. Superkontraktion kann aber auch durch 50%ige wässrige Phenollösung hervorgerufen werden, wobei weniger hohe Temperaturen als bei Formamid erforderlich sind. Es wird ebenfalls Abnahme der Orientierung im Röntgenogramm und Abnahme sowohl der Doppelbrechung wie der Quellungsanisotropie beobachtet. Die allgemeine Kennzeichnung dieser Vorgänge ist die Spaltung von Wasserstoffbrücken (durch „hydrotrope" Mittel). Tritt gleichzeitig Cystinspaltung ein, so wird die Kontraktion erleichtert (es wird die „Erweichungstemperatur" herabgesetzt), was z. B. bei der nach Speakman durchgeführten Natriumbisulfitbehandlung der Fall ist. Die treibende Kraft bei der Verkürzung der freigelegten Ketten beruht nach Auffassung der Verfasser im wesentlichen auf Entropieeffekten, was durch Auftreten des Gough-Joule-Effekts (Zunahme der elastischen Kräfte mit der Temperatur bzw. Auftreten eines negativen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten) unter den Bedingungen der Superkontraktion bestätigt wird. Da die Superkontraktion durch Einbau von Querbindungen gehemmt wird, kann man den Nachweis dieser Erscheinung zur Prüfung auf Neubildung von Querbindungen bei Wollveredlungsverfahren benutzen. Ein besonders klarer Beweis für die zweitrangige Rolle der Cystinbindungen bei der Superkontraktion ist deren Auftreten bei cystinfreien Stoffen wie Polyamidfaser und Naturseide unter der Einwirkung von Phenol, was ausführlich belegt wird. Die Superkontraktion sinkt im sauren und alkalischen Gebiet ab, während sie zwischen p_H 1,5 und 9,5 konstant bleibt. Bei Roßhaar nimmt in Lösungen von Phenolen (Resorcin, Pyrogallol) oberhalb p_H 5 die Superkontraktion stark zu, was auf eine simultane Spaltung von Cystin- und Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden konnte.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Staudinger, H.-Freiburg i. Br., **Über den Aufbau von natürlichen und synthetischen Fasern.** (Textilrdsch., **4**, 3, 1949).

Rückblick über die Entwicklung der Vorstellungen über den molekularen Aufbau der Fasern. Polyoxydecansäuren lassen sich aus der Schmelze zu Fasern ausziehen; die Fasern aus unverzweigten Polyestern haben im allgemeinen geringe Reißfestigkeit und sind brüchig; diejenigen aus verzweigten Estern haben ähnliche Eigenschaften wie Polyamidfasern. Auch aus unverzweigten Polyestern können Fasern hoher Knickbruchfestigkeit hergestellt werden, falls mindestens 80 Estergruppen im Makromolekül vorhanden sind (nach Versuchen von H. Batzer, welche demnächst im 3. Band der Makromol. Chem. veröffentl. werden). Das Mindestmolekulargewicht für das Faserbildungsvermögen der Polyester ist also um so höher, je größer das Grundmolekulargewicht ist. Für das Zustandekommen von Fasern mit guter Knickbruchfestigkeit (auf deren Bedeutung besonders hingewiesen wird) (Apparatur Franz und Henning, Melliand Textilber. **17**, 21, 1936) ist nicht nur eine gewisse Kettenlänge der Fadenmoleküle notwendig, sondern auch, daß diese Fadenmoleküle unter sich durch Nebenvalenzen in Verbindung stehen, da dadurch die Faser eine genügende Querfestigkeit erhält. Bei den Terylenfasern besorgen dies die Nebenvalenzen der Benzolringe.

Bei Polyaminocapronsäuren ist es von einem Molgewicht von 6000 ab (380 Kettenglieder) möglich, haltbare Fasern herzustellen. Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Knickbruchfestigkeit annähernd proportional dem Molgewicht zu. Fasern vom Molgewicht über 25000 können 100000 und mehr Knickungen aushalten (Zellwollfasern 300—500). Zellulosemoleküle sind entgegen neueren Annahmen (E. Pacsu, J. Polymer Science, **2**, 565, 1947) unverzweigt.

Die wertvollen Eigenschaften der natürlichen Zellulosefasern rühren von einem besonderen durch das Wachstum bedingten Aufbau her; sie können nicht durch Brückenbildung zwischen den Kettenmolekülen der regenerierten Fasern erreicht werden. Die spiralige Anordnung der Fibrillen in den Naturfasern setzt sich bis zu den Makromolekülen fort; die Windungen haben einen Abstand von vielleicht 500 Grundmolekülen. Die Fibrillen der natürlichen Fasern sind also mit Seilen zu vergleichen, wodurch auch verständlich wird, warum die Naßreißfestigkeit der Naturfasern größer ist als ihre Trockenreißfestigkeit. Verknäuelte Fransenmoleküle (der Zellulose) werden abgelehnt; der amorphe Anteil der regenerierten Fasern wird auf Kristallite zurückgeführt, die zu klein sind, um röntgenographisch beobachtet werden zu können; beim Strecken trete eine Zusammenlagerung zu größeren beobachtbaren Kristalliten ein.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Mintrop, H., **Eine Vorrichtung zu Elastizitätsmessungen am laufenden Faden.** (Melliand Textilber. **30**, 6, 1949).

Es wird ein zerstörungsfreies Prüfverfahren am laufenden Faden vorgeschlagen, welches darin besteht, daß die Fadendehnung durch die Drehzahldifferenz zweier Scheiben (Walzen) bestimmt wird, von denen die eine direkt durch Pendelmotor (bzw. gewöhnlichen Motor mit Torsionsdynamometer) angetrieben wird, die andere (lose Scheibe) durch den Faden selbst bzw. durch seine Reibung (evtl. mehrfache Umschlingung). Der

Abstand beider Scheiben ist veränderlich einstellbar. Zusätzlich kann die elastische Nachwirkung ermittelt werden mittels einer Einrichtung, welche den von der angetriebenen Scheibe lose ablaufenden Faden aufzunehmen und frei von Spannung zu lagern erlaubt. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stoeckhert, K., **Die Verwendung von Kunststoffen in der Kunstfaser- und Textilindustrie.** (Melliands Textilber. **29**, 29, 1948).

Der Verfasser gibt anhand von 74 Literaturzitaten einen umfassenden Überblick über die Verwendung von Kunststoffen in der Kunstfaser- und Textilindustrie und berücksichtigt dabei besonders die Entwicklung in USA und Großbritannien in den letzten Jahren. Die Namen, die chemische Zusammensetzung, die Herstellerfirmen, die Eigenschaften und die Verwendung der einzelnen Produkte werden aufgeführt. Von den neuen Rohstoffen wurden erwähnt: neue Nylonsorten, in denen die verschiedensten Säuren, Amine, Aminosäuren, auch schwefelhaltige Verbindungen zu Superpolyamiden (—CO-NH—Gruppen) kondensiert wurden. Terylene (Polyester aus p-Benzoldikarbonsäuren und Äthylenglykol), deren gereckte Fäden die hohe Festigkeit von 8 g/den aufweisen. Silicone, Sojafasern, Acrylnitrilfaser, Mischpolymerisate aus Acrylnitril, Vinylchlorid, Acrylsäureestern, u. a. Sarane (Polymerisate des Vinylidenchlorids $CH_2 = CCl_2$), die sich durch eine hohe Wasser- und Chemikalienbeständigkeit auszeichnen. Daneben werden neue Verfahren der Textilveredlung beschrieben, z. B. die Imprägnierung von Textilien mit Phenolharzen oder mit Harz-Pigment-Dispersionen zur Fixierung von Farbstoffen; die Imprägnierung von Wolle mit gewissen Harzen (etwa Melaminharzen) zur Verhinderung des Schrumpfens und Filzens beim Waschen; die Behandlung von Viskose- und Kupferfasern mit Glyoxal zur Erhöhung der Naßfestigkeit und Herabsetzung der Quellung, die Beschichtung und Kaschierung von Geweben mit Polyisobutyral, Polyvinylchlorid und Äthylzellulose zur Herstellung von Kunstleder.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

Ramsthaler, K., **Über die Auswirkung hoher, zu optimalem Zeitpunkt erfolgten Verstreckung auf die Fasereigenschaften einer Viskose-Zellwolle.** (Melliands Textilberichte **29**, 39, 1948).

Durch den Streckvorgang wird die Festigkeit von Zellulosefasern erhöht, die Dehnung nimmt dabei im allgemeinen ab. Für die Fasereigenschaften ist es nicht gleichgültig, an welcher Stelle beim Spinnprozeß eine Verstreckung der Viskosefaser erfolgt. Nach Verstreckungsversuchen des Verfassers liegt der Hauptteil der Festigkeitszunahme in einem relativ frühen Zeitpunkt, kurz nachdem die Faser aus dem Spinnbad tritt. Eine später erfolgende Streckung wirkt sich dagegen nicht mehr viel aus. Eine Versuchsapparatur, die im wesentlichen aus zwei 3-Walzenwerken mit je einem regelbaren Antrieb besteht und dicht über dem Spinnbad angebracht ist, wird beschrieben. Mit ihr läßt sich die Viskosefaser in einem frühen Stadium verstrecken. Die dabei erhaltenen Fasern zeichnen sich bei üblicher Reißfestigkeit durch eine hohe Dehnung; eine gute Knoten- und Schlingenfestigkeit aus.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

III. Kolloidforschung

Vonnegut, B.-New York, **Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit in unterkühlten flüssigen Zinn- und Wassertropfen.** (J. Colloid Science **3**, 563, 1948).

Es wurde versucht, die spontane Kristallisationsgeschwindigkeit (sp. K. G.) an einer Vielzahl kleiner unterkühlter Zinntröpfchen von etwa 1—10 μ Durchmesser, die in Bakelitlack suspendiert waren, röntgenographisch zu messen. Da jedoch die erforderliche Temperaturkonstanz nicht erreicht werden konnte, wurde schließlich eine dilatometrische Methode benutzt, bei der die von einer Oxydhaut umgebenen Tröpfchen in Öl suspendiert waren. Die Messungen erstrecken sich von 131,7 bis 116,7° C. Die sp. K. G. steigt auf das 60fache bei einer Temperatursenkung um 7°. Wegen der uneinheitlichen Tropfengröße läßt sich die eigentliche Keimbildungsgeschwindigkeit nicht aus den Ergebnissen berechnen.

Entsprechende Versuche mit einer unterkühlten Wassersuspension mißlangen, weil die Löslichkeit des Wassers in dem Öl so groß war, daß die gefrorenen Tröpfchen rasch auf Kosten der unterkühlten wuchsen. Statt dessen wurden 64 Wassertröpfchen von etwa je 3 mg Gewicht auf einer mit einem dünnen Polystyrolfilm bedeckten Chromplatte bis —18,2° unterkühlt und die Abnahme der Zahl der ungefrorenen Tröpfchen mit der Zeit verfolgt. Auch hier ergab sich eine ähnlich starke Zunahme der sp. K. G. mit sinkender Temperatur. Weitergehende Folgerungen aus den Ergebnissen zu ziehen, erscheint dem Verfasser jedoch wegen der keimbildungserleichternden Wirkung der Unterlage und möglicher Verunreinigungen nicht erlaubt. Allerdings errechnet er aus der Temperaturabhängigkeit der sp. K. G. mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung „negative Aktivierungsenergien" von ca. $2 \cdot 10^5$ cal. (Die Anwendung der Arrheniusschen Gleichung auf diesen Fall ist natürlich nicht sinnvoll, und die erhaltene Zahl hat nichts mit der wirklichen Keimbildungsenergie zu tun. D. Ref.).

K. Neumann (Lauterbach)

Ruess, G., **Über die Struktur des Glanzkohlenstoffs.** (Z. Anorg. Chem. **253**, 263, 1947).

Aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen und aus der Kleinwinkelstreuung werden die Kristalldimensionen berechnet: Glanzkohlenstoff liegt als feinkristalliner Kohlenstoff zwischen Ruß und Retortengraphit. Durch eine gute Übereinstimmung der Resultate wird die Annahme einer dichten Lagerung der Einzelkristalle gestützt. Texturaufnahmen erklären die Glätte, den Glanz und die Härte. Die Basisflächen der hexagonalen Kriställchen verlaufen in den Glanzkohlenstoffblättchen parallel zu der Blättchenebene und in den Nadeln parallel zu der Nadelachse.

Haase (Frankfurt a. M.)

Treitel, O., **Elastizität, Plastizität und Kompressibilität zylindrischer pflanzlicher Gewebe und Feinstruktur der Zellwände.** (J. Colloid Science, **3**, 263, 1948).

Der transversale Kompressionsmodul gummiähnlicher elastischer zylindrischer pflanzlicher Gewebe hat einen sehr kleinen Wert. Die Van der Waalsschen Kräfte zwischen den Zelluloseketten von sekundären Zellwänden sind sehr klein. In den sekundären Zellwänden wechseln Schichten

kristalliner und amorpher Zellulose. Bei zu großem Betrag des kristallinen Anteils stirbt das Gewebe ab.
Sippel (Freiburg i. Br.)

Wissler, A.-Emmenbrücke, **Über die Konzentrationsfunktion der Viskosität in kolloiden Lösungen.** (Makromol. Chem. **3**, 5, 1949).

Es wird lineare Abhängigkeit des Ausdrucks η_{rel}/η_{sp} von 1/c bez. des Ausdrucks $\eta_{rel}/\eta_{sp} \cdot c$ von c festgestellt. Linearität besteht bis zu relativ hohen Konzentrationen (bis zu $\eta_{rel} = 10$—12). Die Beziehung geht auf eine Gleichung zurück, die durch einfache Umrechnung mit der von Schulz und Blaschke zur Berechnung von Z_η aufgestellten Gleichung (1941) identifiziert wird. Die Gültigkeit der obigen Beziehung wird für verschiedene Systeme belegt. Bezüglich der Konstanten k der Schulzschen Gleichung wird festgestellt, daß diese auch von 0,3—0,7 stark abweichende Werte annehmen kann und in gewissen Fällen mit dem Polymerisationsgrad veränderlich ist.
Trautvetter (Troisdorf)

Hattiangdi, Sopal S., **Einfluß von Konzentration und Temperatur auf die Gelierungszeit.** (J. Colloid Science **3**, 207, 1948).

Eine empirische Gleichung (eine Abart der bekannten Arrheniusschen Gleichung) von der Form $t = ac^{-Q/RT}$ gibt den Zusammenhang zwischen Gelierungszeit t, Konzentration c und Temperatur T wieder. Die Ordnung der Reaktion ändert sich mit der Temperatur und die Aktivierungsenergie mit der Konzentration. Es werden bei niedrigen Temperaturen Aggregationen kolloider Teilchen angenommen, die bei höheren Temperaturen verschwinden.
Sippel (Freiburg i. Br.)

Kubal, J. V. und N. Gralén, **Physikalisch-chemische Eigenschaften von Karaya-Gummi und Locust-Bohnen-Schleim.** (J. Colloid Science, **3**, 457, 1948).

Karaya-Gummi ist ein getrocknetes Exsudat von Sterculia urens, eines in Indien heimischen Baums. Locust-Bohnen-Schleim ist der getrocknete Extrakt der Samen der Locust-Bohne (auch Carob-Gummi, St. Johannisbrot-Gummi, Tragon und Tragasol genannt). Es werden Sedimentationskonstante, Diffusionskonstante, Intrinsic Viscosity und Molekulargewicht (bei Karaya-Gummi 9 500 000, bei Locust-Bohnen-Schleim 300 000) bestimmt. Entsprechend der Kuhn u. Kuhnschen Nomenklatur gehört Locust-Bohnen-Schleim zu den gleichmäßig bespülten Fadenmolekülen, Karaya zu den undurchspülten Knäueln.
Sippel (Freiburg i. Br.)

Jullander, Ingvar u. Brita-Stina Blom-Sallin-Upsala, **Vernetzung von Nitrozellulose, untersucht mittels Ultrazentrifuge und Konsistometer.** (J. Polymer. Sci. **3**, 804, 1948).

Nitrozellulose, gelöst in Butylazetat, wird mittels Titantetrachlorid vernetzt. Die Gelbildung wird einerseits mit einem Konsistenzmeßgerät verfolgt (Typ Schwedoff, J. phys. (2) **8**, 341 (1889), näher beschrieben im Arkiv Kemi Mineral. Geol. **A 21**, No. 8 (1945) und in Svensk Kem. Tid. **57**, 148 (1945), andererseits mittels der Svedbergschen Ultrazentrifuge. Fließgrenze und Vernetzungsgrad werden als Funktion der Konzentration der Nitrozellulose, des Vernetzungsmittels und der Reaktionszeit untersucht. Die Fließgrenze über der $TiCl_4$-Konzentration aufgetragen, ergibt eine Sättigungskurve.
Sippel (Freiburg i. Br.)

Heller, W. und H. Oppenheimer, **Vergleichende Studien über optische und elastische Eigenschaften von Elastomeren und Plastomeren.** (J. Colloid Science, **3**, 33, 1948).

Die Doppelbrechung von Polyäthylen wird in Abhängigkeit von der Verstreckung von Filmen untersucht. Nicht kristallisierende Elastomere wie GR-S-Gummi zeigen nahezu linearen Anstieg; kristallisierende Elastomere (wie geräucherter natürlicher Gummi) zeigen im mittleren Teil der Kurve besonders steilen Anstieg. Plastomere von der Art des Polyäthylens weisen einen dritten Typus auf: starken Anstieg bei geringer Strekkung und Sättigungskurve. Bei hoher Streckung ist die Doppelbrechung bei Polyäthylen um eine Größenordnung größer als bei allen typischen Elastomeren. Dies kann nicht durch einen größeren Betrag elastischer Verbiegung der Valenzen erklärt werden, sondern durch bessere Orientierung der Kettenmoleküle. Während die anderen Typen nach plötzlicher Streckung zeitveränderliche (fallende oder bei Kristallisation zunehmende) Doppelbrechung aufweisen, ist bei Polyäthylen kein solcher Effekt vorhanden.

Eine Untersuchung der permanenten Verlängerung und Doppelbrechung nach Aufhebung des Zugs führt bei Polyäthylen zu dem Schluß, daß es bei geringem Zug vorwiegend elastisch ist, oberhalb einer kritischen Schwelle plastisch; jedoch sind auch dann elastische Erscheinungen vorhanden.
Sippel (Freiburg i. Br.)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Fletcher, H. M., A. M. Hansen und M. E. Duensing, **Eine Methode zur Auswertung der elastischen Eigenschaften gewirkter Ware.** (Text. Res. J. **19**, 94, 1949).

Da neben der momentanen auch die verzögerte mechanische Erholung von Wirkwaren deren Eignung für besondere Zwecke bestimmt, wurde ein Apparat zur Auswertung der elastischen Eigenschaften von Stoffproben unter variablen Bedingungen entwickelt. Ein quadratisches Stück Stoff kann mit gegebener Belastung längs und quer gedehnt werden und seine Erholung verfolgt werden. Es zeigt sich, daß die mechanische Erholung von Wollfabrikaten beträchtlich über der von Baumwoll-, Nylon- und Kunstseidengeweben liegt. Das Erholungsvermögen letzterer nimmt besonders stark mit der Dehnung ab. Die Erholungsbeträge liegen jedoch wesentlich höher als die mit dem früheren Apparat bestimmten, bei denen nur der sofortige Rückgang erfaßt wurde. Insbesondere bei Wolle ist die Rückverformung bei Hinzunahme der Nacherholung fast vollständig.
F. H. Müller (Marburg)

Kohaut, A.-Astheim a. Main, **Zur graphischen Analyse von Häufigkeitskurven.** (Z. Naturforsch. **3b**, 95, 1948).

Bei der graphischen Analyse von Häufigkeitsverteilungen ist die erste Aufgabe die Entscheidung, ob es sich um eine reine Gaußsche oder um eine Mischverteilung handelt. Eine Mischverteilung läßt sich nach Daeves und Beckel auf wenige Normalverteilungen zurückführen. Die ermittelten Teilkollektive lassen sich durch Mittenwert und T 90-Grundspanne charakterisieren. Das Verfahren von Daeves und Beckel wird anhand eines Beispiels über die Frachtabschlüsse

eines Frachtschiffes nochmals dargestellt. Verfasser schlägt eine Vereinfachung und Ergänzung des Verfahrens vor. Eine Vereinfachung insofern, als er nur ein Netz, das Wahrscheinlichkeitsnetz, benötigt. Die Häufigkeiten der einzelnen Klassen werden in die Prozenthäufigkeiten umgerechnet und im Wahrscheinlichkeitsnetz zur Darstellung gebracht. Die Urkurve wird in bekannter Weise in die Teilkollektive zerlegt, deren Werte gleich in Prozenthäufigkeiten abgelesen werden. Aus ihnen werden die Prozentsummenkurven ermittelt und ebenfalls in das Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen. Die Prozentsummenkurven erscheinen als Geraden und tangieren die Teilkollektive. Wird die rechte Seite des Wahrscheinlichkeitsnetzes gegenläufig beziffert, so erhält man beide Tangenten an die Teilkurven. — Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man Urkurve und Teilkurven viel leichter einzeichnen kann, da gerade an den Enden der Häufigkeitskurven die Lagen der Prozentsummengeraden und die Häufigkeitskurven sich gegenseitig kontrollieren.

Kleinsteuber (Heilbronn)

Willenberg, H. u. W. Fritz, **Einfaches Verfahren und Meßgerät zur Untersuchung des Fließverhaltens sehr zäher Flüssigkeiten.** (Angew. Chem. **20,** 134, 1948).

Das Meßgerät besteht im wesentlichen aus zwei senkrechten Zylindern, die durch eine Kapillare miteinander verbunden sind. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mittels belasteter Kolben aus dem einen in den anderen Zylinder gepreßt. Der reziproke Wert der Kolbengeschwindigkeit wird als Maß für die Viskosität benutzt. Die Flüssigkeit kann in dem Gerät wiederholt beansprucht und der Messung unterworfen werden (wichtig für Stoffe mit Strukturviskosität). Das Kapillarviskosimeter für Zähigkeitsmessungen bei veränderlicher Schubspannung hat einen Meßbereich von etwa 10 bis 10^6 Poise. Durch Änderung der Abmessungen und Verfeinerung der Ablesung läßt sich der Meßbereich noch erweitern und höher legen: 10^4 bis 10^{10} Poise.

Haase (Frankfurt a. M.)

König, H. u. A. Winkler, **Über Einschlüsse in Bakterien und ihre Veränderung im Elektronenmikroskop.** (Naturwiss. **35,** 136, 1948).

Bei Diphtheriebakterien vom Typ mitis finden sich Einschlüsse, durch die die Elektronen stärker als durch das umgebende Plasma gestreut werden, kugelförmige und nadelförmige Teilchen. Die Kugeln bestehen aus Calciumphosphat, das durch das Elektronenbombardement während der Abbildung im Elektronenmikroskop wahrscheinlich aus nukleinsaurem Calcium abgespalten wird. Die Körnchen sind in verdünnter Salzsäure löslich. Die Nadeln sind Tellurkristalle, die in Bromwasser aufgelöst werden können. Durch die Elektronenbestrahlung während der Abbildung treten Veränderungen in dem Objekt ein, so daß sich die Calciumphosphatkörnchen nicht mehr in Salzsäure und die Tellurnadeln nicht mehr in Bromwasser aus den Bakterienpräparaten herauslösen lassen. Die Vermutung, daß diese Veränderungen in einer Änderung der Permeabilitätsverhältnisse des Bakterienplasmas gegenüber Wasser und Ionen bestehen, kann durch einen Modellversuch gestützt werden, der die Durchlässigkeitsänderung von dünnen Kollodiumhäuten nach Elektronenbestrahlung zeigt. Die Verf. nehmen an, daß oberflächenaktive Gruppen, z. B. OH-Gruppen die Permeabilität der Kollodiumhaut steuern und daß bei Elektronenbestrahlung eine Abspaltung dieser Gruppen stattfindet. Wahrscheinlich sind in ähnlicher Weise oberflächenaktive Gruppen für die Permeabilität des Bakterienplasmas verantwortlich. Die erste Stufe einer Präparatänderung bei Elektronenbestrahlung im Übermikroskop könnte also diese Art einer Molekülzertrümmerung sein. Untersuchungen über die Präparatänderungen bei höheren Stromdichten führen zu dem Ergebnis, daß eine vollständige Verkohlung von organischen Verbindungen möglich ist, ohne daß eine merkliche Formänderung eintritt. Weder durch die starke Wärmewirkung der Elektronen, die bis zum Schmelzen des Kohlenstoffs führen kann, noch durch die Ionisationswirkung der Elektronen, die weit oberhalb der Letaldosis für Bakterien liegt, noch durch das Evakuieren wird eine sichtbare Formänderung des Präparates erzeugt. Man darf also nicht umgekehrt schließen, daß die abgebildete Materie durch die Elektronenstrahlen keine Veränderung erfahren hat, wenn sie ihre Form bewahrt hat. Grobe Formänderungen können bei Bakterien durch Schrumpfungsprozesse während des Trocknens auf dem Objektträger eintreten.

Haase (Frankfurt a. M.)

Vignau, M., **Vom Messen. (Bemerkungen über die Fehlerrechnung nach der statischen Methode.)** (Bull. Soc. chim. France **1948,** Nr. 9/10).

Es gibt zwei Methoden, die Fehlergrenzen eines gewonnenen Ergebnisses hinsichtlich zufälliger Fehler abzuschätzen. (Die systematischen Fehler entziehen sich einer Behandlung auf allgemeiner Grundlage):

a) die Methode, die auf dem Prinzip des maximalen Fehlers beruht,
b) die einer Statistik der Streuung der gewonnenen Werte bei wiederholter Messung.

Der Autor hält die zweitgenannte Methode, selbst bei nur geringem Material zur Aufstellung einer Statistik, für die bessere, weil sie 1. automatisch alle auftretenden Fehler erfaßt, die der Maßstäbe, die apparatell bedingten, die persönlichen, wie Ablesefehler oder Abschätzungsschwankungen und 2. weil sie automatisch berücksichtigt, daß sich diese Fehler im allgemeinen teilweise kompensieren.

Es wird die Rechentechnik beschrieben und an einer Reihe von Beispielen vorgeführt. (Referent: Die statistische Methode läßt jedoch im Gegensatz zu der der Abschätzung des maximalen Fehlers oft nicht erkennen, welche relative Auswirkung auf das Resultat die einzelne Fehlerquelle hat und wo man mit Verbesserungen bei einer gewünschten Erhöhung der Genauigkeit zuerst ansetzen muß. Andererseits kann man beim Prinzip des maximalen Fehlers u. U. eine Fehlerquelle übersehen).

F. H. Müller (Marburg)

Brunner, M.-Zürich, **Übergang vom empirischen zum absoluten Viskositäts-Maßsystem.** (Schweiz. Arch. **15,** 31, 1949).

Die Notwendigkeit, die empirischen Meßmethoden und Maßzahlen der Viskosität (Englergrade, Saybold, Redwoodsekunden) zugunsten des absoluten Viskositätsmaßsystems endlich zu verlassen, ergibt sich aus der Ungenauigkeit der empirischen Meßmethoden und der Unbrauchbarkeit der Werte für Berechnungen. Hinzukommt z. B. beim Engler-Apparat, daß im Gebiet niederer Viskosität die Maßzahlen die

Fließeigenschaften nicht verhältnisgerecht wiedergeben, wie aus beigefügter Umrechnungstabelle E^0 in cSt. zu ersehen ist.

Trautvetter (Troisdorf)

Lederer, E. L., **Zur Ermittlung von Korrekturen bei der Viskosimetrie.** (Schweiz. Arch. 14, 372, 1948).

Durch Differentiation der Walterschen Viskositäts-Temperatur-Gleichung wird ein Ausdruck erhalten, der bei Kenntnis der Polhöhe die Berechnung der Viskosität bei einer der Meßtemperatur 1^0 benachbart liegenden Temperatur ermöglicht. Damit kann bei Viskositätsmessungen auf die u. U. langwierige genaue Einstellung der erforderlichen Standardtemperatur verzichtet und die der letzteren entsprechende Viskosität durch Korrektur der gemessenen erhalten werden. Es wird eine Nachschlagetabelle der Korrekturen in cSt pro 1^0 Temperaturdifferenz für mehrere Standardtemperaturen und Polhöhen berechnet sowie eine graphische Methode zur zeichnerischen Ermittelung der Korrekturen angegeben.

Trautvetter (Troisdorf)

VI. Biochemie und Medizin

Drawert, H.-Jena, **Zur Frage der Stoffaufnahme durch die lebende pflanzliche Zelle, V. Zur Theorie der Aufnahme basischer Stoffe.** (Z. Naturforsch. 3b, 111, 1948).

Färbungsversuche mit Neutralrot, Methylviolett und Toluidinblau an Allium-Zellen und an Zweiphasen-Modellen einer wäßrigen und einer hydrophoben Phase zeigen, daß die Verteilung der Farbstoffe auf das Außenmedium, die Zellwand, das Plasma und die Vakuole von dem C_H-Gefälle zwischen den beiden Endgliedern, aber auch vom Dissoziationsgrade des Farbstoffes beherrscht wird. Dessen Aufnahme in die Vakuole hängt außer von jenen beiden Faktoren vom Gehalt des Außenmediums und der Vakuole an adsorbierenden Kolloiden und sauren Lipoiden ab. Die Permeabilität ist erst begrenzend, u. zw. im Sinne des Ultrafilterprinzips, wirksam. Die Farbstoffaufnahme in das Plasma wird dagegen von dem auf der verschiedenen Löslichkeit in hydrophilen und -phoben Medien beruhenden Verteilungskoeffizienten beherrscht. Die Beeinflussung der Farbstoffaufnahme durch C_H, Salze, Licht, Temperatur usw. erfolgt weniger über die Permeabilität als über Verschiebungen des Dissoziationsgrades und der C_H des Zellsaftes. Lebendes Plasma wird als ein sehr stabiler, nach außen reaktionsträger, sich wie ein neutrales, hydrophobes (!) Lipoid verhaltender Eiweiß-Lipoidkomplex angesehen, dessen CO_2H- und NH_2-Gruppen durch Lipoide abgeschirmt sind.

Pfeiffer (Bremen)

Ehrensberger, R.-Hechingen, **Osmotische Werte und Permeabilität der Zellen polyploider Reihen bei Blütenpflanzen.** (Z. Naturforsch. 3b, 120, 1948).

Grenzplasmolytische Bestimmungen ergeben an Zellen von Epilobium-Arten meist, wie nach Versuchen G. Beckers (Z. Vererbungsl. 60, 17, 1931) zu erwarten, ein statistisch gesichertes Absinken des osmotischen Wertes mit der Genomvermehrung. Messungen an diploiden und tetraploiden Pflanzen von Rhoeo zeigen ebenfalls ein Zurückbleiben der Vermehrung osmotisch wirksamer Stoffe gegenüber der Größenzunahme der Kerne. Nach Versuchen mit Harnstoff, Methylharnstoff und Glyzerin ist die Permeabilität umgekehrt proportional der Oberfläche der Protoplasten. Ob dieser eindeutige Unterschied 2- und 4-ploider Zellen auf ungleicher Beeinflußbarkeit der Grenzschichten oder auf Unterschieden in der stofflichen Zusammensetzung oder der „Poren"-Ausbildung beruht, muß noch geklärt werden.

Pfeiffer (Bremen)

Bogen, H. J.-Göttingen, **Vergleichende Untersuchungen über Ionenreihen an pflanzlichen Protoplasten.** (Biol. Zbl. 67, 490, 1948).

Wenn die bei Messung der Volumzunahme lebender Rhoeo-Epidermiszellen in hypotonischen Lösungen sich ergebenden Reihen $Al < Ca < Mg < Li < Na < K < Rb < Cs <$ und $SCN < Br < Cl < SO_4 < NO_3$ (an toten Zellen veränderte Folge, die mit zusätzlichen Quellungseffekten gedeutet wird) mit 12 früheren Reihen der Veränderung der Hitzeresistenz und Permeabilität an Rhoeo- und Gentiana-Zellen verglichen werden, stimmen die Reihen der verschiedenen Teste am gleichen Objekt weder in Zusammensetzung, noch Richtung, noch quantitativem Ausmaß überein; daraus folgt, daß der Ablauf der getesteten Reaktionen nicht von der Gesamthydratation, sondern von ihren verschiedenen Komponenten bestimmt wird. Wenn beim Vergleich gleicher Teste bei den beiden Objekten Übereinstimmungen auftreten können, so müssen die Komponenten in solchem Fall weitgehend gleich sein. Aus den aus quantitativen Vergleichen abgeleiteten Abschätzungen der Beziehungen dieser Komponenten zur Ladungsdichte wird für verschiedene Teste auf Hydratations- bzw. Strukturanteile mit unterschiedlicher Ladungsdichte geschlossen, während gleiche Teste bei den beiden extrem verschiedenen Objekten für die betr. Anteile auf gleiche Ladungsdichte schließen lassen.

Pfeiffer (Bremen)

Bogen, H. J.-Göttingen, **Untersuchungen über Hitzetod und Hitzeresistenz pflanzlicher Protoplaste.** (Planta 36, 298, 1948).

Bei der als Zeit vom Einbringen der Blatt- und Stengelschnitte in 53—60^0 bis zur Entfärbung der anthocyanhaltigen Vakuolen in 50% der Zellen gemessenen Hitzeresistenz folgen, wenn letztere durch volummolare Salzlösungen beeinflußt und die Herabsetzung der Resistenz bestimmt wird, die einwertigen Kationen in der lyotropen Reihe $Cs < K < Na < Li$, die Anionen in der Adsorptionsreihe $SO_4 < C_2O_4 < Cl < Br < NO_3 < SCN$, die mehrwertigen Kationen in der Reihe $Mg < Ca < Ba < Al$; die Veränderung der Hitzeresistenz erfolgt proportional der Salzkonzentration nach einer Exponentialfunktion. In Gemischen blieb antagonistische Wirkung aus. Versuche einer Testung der Resistenz nach vorangegangenen Schädigungen haben eine Herabsetzung durch Wässern der Schnitte, durch Plasmolyse durch stark hypertonische Lösungen (Gegenteil durch schwache Hypertonie) oder durch schnelle Deplasmolyse ergeben. Die Deutung benutzt die Arbeitshypothese, daß die Hitzeresistenz in dem Vermögen des Plasmas besteht, Störungen in der Ladungsarchitektur und im Hydratationsmuster, also die Dislozierung des Wassers, unter Kontrolle zu behalten, damit die lepto-

nische Struktur keine Veränderungen erfährt. Es kommt dabei wesentlich auf Verringerung des Anteils gebundenen Wassers an; ferner wird jenes Ziel erreicht durch starke Aufladung und damit hohe Stabilität der Hydratationshülle ebenso wie durch gleichmäßige Ladungsverteilung und Hydratation der Molekülloberfläche. Pfeiffer (Bremen)

Li, Ch. H., E. Simpson und H. M. Evans (Inst. of Exp. Biol. Berkeley), **Jodierung des Hypophysen-Wachstumshormons.** (J. biol. Chemistry **176**, 843, 1948).

Das aus Rinderhypophyse gewonnene Hormon ist ein tyrosinhaltiges Protein. Da es keine SH-Gruppen enthält, kann die Aufnahme von Jod unter den gewählten Versuchsbedingungen nur von freien Tyrosingruppen bewerkstelligt werden, die dabei in die Dijodverbindung übergehen. Im Azetatpuffer ist die Jodaufnahme geringer als in Gegenwart von Harnstoff, durch den zusätzliche Tyrosingruppen freigelegt werden. Wenn nun mit zunehmender Jodaufnahme die wachstumsfördernde Wirkung des Hormons stetig abnimmt, so darf angenommen werden, daß die Tyrosingruppen des Hormonmoleküls für die Entfaltung der biologischen Aktivität notwendig sind.
Schultze (Marburg)

Kilbrick, A. C. und M. Blonstein (Bronx Hosp. New York), **Fraktionierung von Serum in Albumin und α-, β- und γ-Globulin mit Natriumsulfat.** (J. biol. Chemistry **176**, 983, 1948).

Die Autoren weisen nach, daß durch Fällung mit Natriumsulfat bei einer Sättigung von 15% (37°) die γ-Globuline des menschlichen Serums in Durchschnittsmengen abgeschieden werden, die nur zu etwa 20% von den unter Verwendung der Elektrophorese oder der quantitativen Präcipitinmethode erhaltenen Gehaltszahlen abweichen. Bei 15—19% Sättigung sollen in der Hauptsache die β-Globuline und bei 19—26% Sättigung die α-Globuline abgeschieden werden.
Schultze (Marburg)

Bennet, E. L. und C. Niemann (California Inst. of Technol. Pasadena), **Die Verwendung von Ionen-Austauschharzen zur Isolierung von Blutgruppen A-Substanz aus Schweinemagenmuzin.** (J. biol. Chemistry **176**, 969, 1948).

Bewährt haben sich die Austauschharze De-Acidite (The Permutit Company, New York) und Amberlite I. R. 4 (The Resinous Products and Chemical Company, Philadelphia) besonders zur Entfernung nicht blutgruppenspezifischer Bestandteile des Schweinemagenmuzins.
Schultze (Marburg)

Hartmann, Fr. und Theismann, H.-Göttingen, **Zur Wirkung von Ultraschall auf Serumproteine.** (Naturwiss. **35**, 346, 1949).

Das Serumeiweißspektrum hat nach 15min Beschallung mit 30 W/cm² und Frequenz von 800 kHz bei Fällung mit Ammoniumsulfat ein gröber disperses Ausfallen ergeben. Vermutlich beruht die Zustandsänderung auf einer Polymerisation der Globuline ähnlich jener nach Kurzwelleneinwirkung durch Lepeschkin und ergreift bei der angewandten Intensität nur die besonders labilen Globuline. Dementsprechend werden auch bei Nephrosen durch Lipoide getrübte Seren durch Ultraschall aufgehellt, indem sich die Lipoide als Lipoproteide in der β-Globulinfraktion finden. [Die quantitative Analyse fehlt noch]. H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Bernstorff, H., und H. Silbereisen, **Die Pulvermetallurgie des Eisens unter besonderer Berücksichtigung des Sinterstahls und ihre Anwendung.** (Arch. f. Metallk. **2**, 295, 1948).

Nach einem Abriß der Entwicklung der Pulvermetallurgie und der Verfahren zur Herstellung von Eisenpulver werden die Werkstoffeigenschaften von reinem Sintereisen wie Raumgewicht, Porenvolumen, Zug- u. Biegefestigkeit und die Erzeugungsverfahren und mechanischen Eigenschaften von kohlenstofflegiertem Sintereisen als Sinterstahl beschrieben und ein Überblick über die Anwendungsgebiete gegeben.

Die Eisen-Pulvermetallurgie ermöglicht insbesondere die Herstellung von Werkstoffen und Werkstücken, deren Gewinnung über die Schmelze nicht möglich ist, wie z. B. weiches poröses Eisen für den Bau von Gleitlagern und Gleitelementen für den Maschinenbau, hochporöse Sintermassen mit 50% Porenvolumen für alkalibeständige Filter, Brennerringe, metallische Dochte, Katalysatorkörper, Füllmassen für Kolonnen und hochreines Eisen für die Hochfrequenz- und Hochvakuumtechnik, und Kombinationen von Eisen mit Metallen oder Nichtmetallen, die als schmelzflüssige Legierungen nicht oder nur schwer darzustellen sind, wobei das Gefüge in weiten Grenzen verfeinert werden kann.

Die Verwendung von Sinterstahl in Verbindung mit einer neuartigen Preßtechnik ist vorwiegend durch eine erheblich erhöhte Wirtschaftlichkeit der Fertigungstechnik ausgezeichnet und hat sich daher in der Herstellung von Massenteilen für den Maschinen- u. Apparatebau ein weites Feld eröffnet.
Peters (Hagen)

Bernstorff, H., **Die wichtigsten technischen Verfahren zur Herstellung von Eisenpulvern und deren Einfluß auf die Pulvereigenschaften.** (Arch. f. Metallk. **2**, 289, 1948).

Eisen- u. a. Metallpulver für pulvermetallurgische Zwecke werden durch mechanische Zerteilung der reinen Metalle oder durch Abscheidung aus Metallverbindungen hergestellt. Die heute gebräuchlichen Verfahren wie Hamatagverfahren, DPG-Schleuderverfahren, DPG-Druckverdüsungsverfahren, RZ-Verfahren einerseits und die Reduktion von Oxyden, z. B. Walzzunder (Vogt-Verfahren), Zersetzung von Carbonylen und elektrolytische Abscheidung andererseits, die im einzelnen ausführlich besprochen werden, besitzen verschiedene wirtschaftliche und rohstoffmäßige Voraussetzungen und liefern entsprechend den verschiedenen Herstellungsbedingungen Metallpulver, die hinsichtlich der Pulverkenngrößen wie Korntyp, Kornform, Schüttgewicht der Pulver, sowie hinsichtlich der Dichte und Biegefestigkeit der daraus hergestellten Preßkörper charakteristische Unterschiede zeigen. Die Verpreßbarkeit ist eine Funktion des Zustandes der Oberfläche als Sitz der zusammenhaltenden Kräfte, d. h. ist abhängig von Form und Größe, nicht nur von der Aktivität der Oberfläche. Das Hamatagpulver ist massiv-plättchenförmig, die aus der Schmelze erzeugten Pulver besitzen eine massive, dreidimensionale Struktur, wobei das Schleuderverfahren ein spratziges, die Druckverdüsung ein ausgesprochen kugeliges Korn liefert. Dagegen erhält man durch

Reduktion eine poröse, aufgelockerte, koksige Struktur und elektrolytisch ein dendritisches, kantiges Korn.

Die genannten Faktoren wie Korngröße u. -gestalt, Oberflächenbeschaffenheit und Porosität des Korns bestimmen wichtige Pulverkenngrößen wie Füllgewicht und Füllvolumen und auch den Zusammenhalt der daraus hergestellten Preßlinge vor der Wärmebehandlung, wie an Beispielen gezeigt wird, denn poröse Pulver ergeben einen besseren Zusammenhalt als ein massives Korn. Wenn die angeführten Pulvereigenschaften auch keine lückenlose Charakteristik der Pulvertypen geben, so ist doch eine Kenntnis dieser Zusammenhänge bestimmend für eine Verarbeitung unter Berücksichtigung der den Pulversorten anhaftenden Besonderheiten und der an das Werkstück gestellten Anforderungen.

Peters (Hagen)

Jordan, D.-München, **Beziehungen zwischen Metallunterlagen und Film als Grundlage der Korrosionsschutzwirkung von Schutzüberzügen.** (Angew. Chem. **20,** Nr. 11, 292).

Es wird grundsätzlich unterschieden zwischen anorganischen und organisch-chemischen Schutzüberzügen. Während die anorganischen Schutzüberzüge z.Zt. kleineren und kurzlebigen Gegenständen vorbehalten sind, finden die organisch-chemischen Überzüge bei Maschinen und größeren Bauteilen Anwendung. Es werden die Maßnahmen zur Verbesserung des Rostschutzwesens besprochen, wobei es sich einmal um die Herausstellung der optimalen Schutzmittel, zum zweiten um Fragen mehr organisatorischer Natur, wie Verfahrenstechniken für Aufbringen des Schutzmittels und andere handelt. Als wesentlich für den Rostvorgang wird hervorgehoben die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf das Eisen, für die Verhinderung des Rostens die Erhöhung der Hydroxylionen.

Von einem praktisch brauchbaren Schutzüberzug wird Porendichtigkeit verlangt. Diese ist bei organischen Überzügen abhängig von einer Mindestschichtdicke und diese selbst von Lösungsmittel und Zusätzen. Bei physikalisch trocknenden Bindemitteln ist Porigkeit größer als bei ölhaltigen chemisch trocknenden. Weniger erforscht ist neben dem Gebiet der Makroporosität das der Mikroporosität. Neben Porendichtigkeit spielt Wasser- und Dampfdurchlässigkeit eine ausschlaggebende Rolle. Die meisten anorganischen Schichten genügen dieser Bedingung, es sind aber auch eine ganze Reihe organischer Bindemittel bekannt, die diesen Anforderungen ebenfalls nachkommen. Eine ausschlaggebende Rolle spielt dabei die auf den Metalluntergrund aufgetragene Schichtdicke. Die Wechselwirkungen zwischen Bindemittel und Pigment werden dabei berührt.

Bei der Erörterung der Haftfestigkeit wird hingewiesen auf die Beschaffenheit des Metalluntergrundes und der in den einzelnen Fällen vorliegenden spezifischen Grenzflächen zwischen Metall und Schutzschicht. Die üblichen Verfahren zur Vorbereitung der Eisenoberfläche werden angeführt. Dabei wird besonders auf die aussichtsreiche Rolle der Phosphorsäure hingewiesen.

Die Erscheinungen an den Grenzflächen zwischen Metall, Bindemittel, Pigment und der einzelnen Komponenten untereinander werden erörtert. Dabei wird auf die wichtigen Beziehungen zwischen Ausdehnung von Metall und Schutzschicht hingewiesen. In speziellen Fällen besteht Möglichkeit durch Zusatzstoffe (Fette) die Haftfestigkeit zu erhöhen. Haftfestigkeit wird beeinflußt durch Bildung von löslichen oder unlöslichen Verbindungen zwischen Bindemittel und Untergrund.

Wenn Quellbarkeit des Bindemittels nicht zu vermeiden, kann der p_H-Wert des Quellwassers durch alkalische Pigmente beeinflußt werden. Zur alkalischen Einstellung des Quellwassers findet das Chinoidin besondere Erwähnung.

Ein von Vorstehendem abweichendes Prinzip ist das der Passivierung, sei es anorganisch durch Mennige, Chromate oder organisch durch Nitroverbindungen. Neben der oxydierenden Wirkung wird auf die Möglichkeiten der kathodischen Beeinflussung des Eisens durch unedlere Metalle als dieses verwiesen.

Wesentlich für die Anwendung der Bindemittel ist bei hoher Dauerhaftigkeit aus Gründen der Materialersparnis ein Auftragen in möglichst dünner Schicht, die gleichzeitig einen hohen Schutz gewährleisten muß. Schließlich wird auf die Form der Korrosion aufmerksam gemacht, die bei mehr flächenhaft leicht auftretender nicht rein lokal beschränkter starker Korrosion konstruktiv eine größere Sicherheit gegen den Rostangriff versprechen soll.

Kleinsteuber (Heilbronn)

Hauk, V., **Röntgenographische Spannungsmessungen an Zugstäben aus Reinaluminium und aus einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung bei plastischer Verformung.** (Z. Metallk. **39,** 108 1948).

Die röntgenographisch ermittelte Spannung stimmt mit der mechanisch angelegten nur im elastischen Gebiet überein, im Bereich meßbarer plastischer Verformung ist sie kleiner als die mittlere Zugspannung. Nach dem Entlasten beim Zugversuch treten Druckspannungen auf. Es wird die Analogie zu Zugversuchen aufgezeigt, für die Dehlinger eine Deutung durch die Annahme eines „inneren Nachfließens" versuchte.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Köster, W. und W. Rauscher-Stuttgart, **Beziehungen zwischen dem Elastizitätsmodul von Zweistofflegierungen und ihrem Aufbau.** (Z. Metallk. **39,** 111, 1948).

Eine zusammenfassende Übersicht über die Konzentrationsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls bei Zweistofflegierungen, lückenlosen und begrenzten Mischkristallreihen, eutektischen Legierungsreihen und Legierungsreihen mit intermetallischen Phasen. Ein Ziel ist, Beziehungen zwischen Gitterbau, Bindungsart und elastischem Verhalten zu gewinnen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kuhlmann, D. und G. Masing-Göttingen, **Untersuchungen zur plastischen Deformation an Kupferdraht.** (Z. Metallk. **39,** 361, 1948).

Nach R. Becker besteht der im technischen Dehnungsversuch ermittelte Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung nur scheinbar, einer gegebenen Spannung ist nicht eine bestimmte Abgleitung, sondern eine bestimmte Fließgeschwindigkeit zuzuordnen. Nach G. I. Taylor gibt es bei Ausschluß von Erholung und Rekristallisation zwischen Schubspannung und Abgleitung einen eindeutigen Zusammenhang. Bisher liegen nur wenige quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit

von Spannung und Temperatur vor. Von R. Becker und W. Boas durchgeführte Versuche an Kupferdrahtspiralen sprechen für die Theorie von Becker. Der Verfasser wiederholt in größerem Umfang diese Versuche, die auch Aufklärung über die Natur einer sprunghaften Anfangsdehnung und eines langsamen Nachfließens geben sollen, indem er das Fließen an Kupferdraht verschiedener Härte bei konstanter Last studiert. Es stellen sich Diskrepanzen zu der Theorie von R. Becker heraus. Eine spontane Anfangsdehnung, die merklich von Null verschieden ist, wird nur bei weichgeglühtem Draht beobachtet. Sie läßt sich im Sinne von Taylor so erklären, daß in weniger als 5 sec von begünstigten Gitterbezirken ausgehend sich ein Feld von Versetzungen ausbildet. Die teilweise Auflösung dieser Versetzungen geht allmählich vor sich und läßt das langsame Nachfließen verstehen. Das rasche Abklingen der Fließgeschwindigkeit, welches sich hiernach aus dem mit der Deformation anwachsenden Widerstand der Mosaikblöcke, bzw. Nachbarkristalle gegenüber der Auflösung ergibt, könnte zwar auch durch eine Erschöpfung von Kerbstellen gedeutet werden, der eine Nachbildung von Versetzungen folgt, aber man müßte dann vom Ziehgrad des Drahtes abhängige Verteilungsfunktionen der Kerbstellen annehmen, was gezwungen erscheint. Sicher ist jedenfalls, daß die Nachdehnungsmessungen nicht nur durch die Bildung und Wanderung, sondern auch durch Auflösung von Versetzungen bestimmt sind. Den Betrachtungen des Verfassers liegt die Voraussetzung zugrunde, daß Zustände gleicher plastischer Dehnung unabhängig von Spannung und Temperatur gleichwertig sind. Bezüglich der Temperatur erscheint die Voraussetzung unter den gegebenen Versuchsbedingungen gerechtfertigt, Zweifel könnte man bezüglich der Spannung hegen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kochendörfer, A.-Stuttgart, **Berechnung der Verformungsarbeit von Metallen bei gewöhnlicher und schlagartiger Zugbeanspruchung.** (Z. Metallk. **39**, 376, 1948).

Nach früheren Untersuchungen des Verfassers ist es möglich, die Vorgänge bei der plastischen Verformung von Vielkristallen auf Grund des Verhaltens der Einkristalle theoretisch zu erfassen. In der vorliegenden Untersuchung wird die Verformungsarbeit in Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit und Temperatur bei einfacher Zugbeanspruchung ungekerbter Proben berechnet. Es zeigt sich, daß die wahre Dehnungskurve wie bei den kubisch flächenzentrierten Metallen, so auch bei den raumzentrierten Eisenmetallen mit hinreichender Genauigkeit durch eine Parabel dargestellt werden kann. Zwischen den errechneten Werten und den wenigen bisher vorliegenden Messungen ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Bei den Eisenmetallen muß man bei einer Diskussion der Abhängigkeit der Verformungsarbeit von der Geschwindigkeit und von der Temperatur berücksichtigen, daß die Verformungsarbeit schon gegenüber unbedeutenden Fehlern in den Kenngrößen der Dehnungskurve sehr empfindlich ist, so daß man aus Widersprüchen zwischen Rechnung und Messung nicht auf ein Versagen der Formel schließen kann. Diese Schwierigkeiten treten bei den kubisch flächenzentrierten Metallen nicht auf, bei denen man immer mit einer Zunahme der Verformungsarbeit mit der Geschwindigkeit, bzw. mit einer Abnahme mit der Temperatur rechnen darf. Die Unbestimmtheit in den Absolutwerten der Verformungsarbeit fällt hingegen allgemein weg, wenn man bei der Berechnung nicht von den Konstanten der Grundformel ausgeht, sondern von den gemessenen Kenngrößen der Dehnungskurve. Die Bedeutung der theoretischen Behandlung liegt darin, daß sich der Einfluß der einzelnen Kenngrößen der Dehnungskurve und des physikalischen Zustandes auf die Verformungsarbeit ermitteln läßt. Bei den kubisch flächenzentrierten Metallen kann niemals ein spröder Trennungsbruch, sondern höchstens ein Mischbruch auftreten. Die Versprödung ist allgemein nicht eine Eigenschaft der Schlagbeanspruchung, sondern stellt sich auch bei gewöhnlicher Zugbeanspruchung, nur bei tieferen Temperaturen ein.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kostron, H., **Kornfärbungs- und Schraffurätzung von Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen.** (Z. Metallk. **39**, 333—342, 1948).

Die Ätzung von Al-Cu-Mg-Legierungen mit dem Kellerschen Ätzmittel ergibt einen kolloiden Niederschlag, der eine charakteristische Kornfärbung veranlaßt. Infolge Aufrauhung haftet er fest auf annähernd in Würfellage liegenden Kornflächen, nicht aber auf den glatt bleibenden Oktaederflächen. Die Ätzung mit NaOH führt dagegen zu einem auf der Würfelfläche ebenfalls gut haftenden unveränderlichen Belag, der aber auf anderen Flächen beim Trocknen orientierte Schwindrisse bekommt und Schraffuren bildet. Für das Zustandekommen der Ätzmuster werden kristallographische Erklärungen gegeben.

E. Gruner (Clausthal)

Kochendörfer, A.-Stuttgart, **Über die Teilchengröße und den Gleitebenenabstand in plastisch verformten Kristallen.** (Z. Metallk. **39**, 359—360, 1948).

Entsprechend der Annahme, daß durch Gitterstörungen in den Gleitebenen die röntgenographische Kohärenz unterbrochen wird, ist anzunehmen, daß der elektronenoptisch gemessene Abstand der beteiligten Gleitebenen und die röntgenographisch bestimmte Teilchengröße identisch sind. Lichtoptisch können nur Gruppen von Gleitlinien als einzelne Linien im Abstande der Größenordnung 1μ beobachtet werden.

E. Gruner (Clausthal)

Götte, A., **Selektive Flotation der Blei-Zink-Kupfererze von Tsumeb durch kombinierte Cyan-Bichromat-Trennung.** (Arch. Metallk. **2**, 185—187, 1948).

Bei der üblichen Blei-Zink-Flotation wird zuerst der Bleiglanz ausgeschwommen, und dann erst die Zinkblende. Tsumeb-Erze der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft zeigen jedoch ein ganz absonderliches Verhalten insofern, als ein Teil des Bleiglanzes sich bei der üblichen Verwendung von NaCN als Drücker unerwartet schwimmträge zeigte, während bei Verwendung des schwächer wirkenden Drückers $ZnSO_4$ die Zinkblende nicht genug niedergehalten wurde. Es gelang nicht, die Schwierigkeiten dieses Verfahrens durch Modifizierung zu beheben. Die Lösung des Problems brachte aber die Umkehrung dieser Flotationsfolge in ein zweistufiges kombiniertes NaCN-Bichromat-Verfahren. Das Zink-Konzentrat enthielt 3—5% Pb, 56—60% Zn, 0,3—0,7% Cu; das Bleikonzentrat 50% Pb, 7—8% Zn und 5—6% Cu.

E. Gruner (Clausthal)

Reduktion eine poröse, aufgelockerte, koksige Struktur und elektrolytisch ein dendritisches, kantiges Korn.

Die genannten Faktoren wie Korngröße u. -gestalt, Oberflächenbeschaffenheit und Porosität des Korns bestimmen wichtige Pulverkenngrößen wie Füllgewicht und Füllvolumen und auch den Zusammenhalt der daraus hergestellten Preßlinge vor der Wärmebehandlung, wie an Beispielen gezeigt wird, denn poröse Pulver ergeben einen besseren Zusammenhalt als ein massives Korn. Wenn die angeführten Pulvereigenschaften auch keine lückenlose Charakteristik der Pulvertypen geben, so ist doch eine Kenntnis dieser Zusammenhänge bestimmend für eine Verarbeitung unter Berücksichtigung der den Pulversorten anhaftenden Besonderheiten und der an das Werkstück gestellten Anforderungen.

Peters (Hagen)

Jordan, D.-München, **Beziehungen zwischen Metallunterlagen und Film als Grundlage der Korrosionsschutzwirkung von Schutzüberzügen.** (Angew. Chem. **20**, Nr. 11, 292).

Es wird grundsätzlich unterschieden zwischen anorganischen und organisch-chemischen Schutzüberzügen. Während die anorganischen Schutzüberzüge z.Zt. kleineren und kurzlebigen Gegenständen vorbehalten sind, finden die organisch-chemischen Überzüge bei Maschinen und größeren Bauteilen Anwendung. Es werden die Maßnahmen zur Verbesserung des Rostschutzwesens besprochen, wobei es sich einmal um die Herausstellung der optimalen Schutzmittel, zum zweiten um Fragen mehr organisatorischer Natur, wie Verfahrenstechniken für Aufbringen des Schutzmittels und andere handelt. Als wesentlich für den Rostvorgang wird hervorgehoben die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Sauerstoff auf das Eisen, für die Verhinderung des Rostens die Erhöhung der Hydroxylionen.

Von einem praktisch brauchbaren Schutzüberzug wird Porendichtigkeit verlangt. Diese ist bei organischen Überzügen abhängig von einer Mindestschichtdicke und diese selbst von Lösungsmittel und Zusätzen. Bei physikalisch trocknenden Bindemitteln ist Porigkeit größer als bei ölhaltigen chemisch trocknenden. Weniger erforscht ist neben dem Gebiet der Makroporosität das der Mikroporosität. Neben Porendichtigkeit spielt Wasser- und Dampfdurchlässigkeit eine ausschlaggebende Rolle. Die meisten anorganischen Schichten genügen dieser Bedingung, es sind aber auch eine ganze Reihe organischer Bindemittel bekannt, die diesen Anforderungen ebenfalls nachkommen. Eine ausschlaggebende Rolle spielt dabei die auf den Metalluntergrund aufgetragene Schichtdicke. Die Wechselwirkungen zwischen Bindemittel und Pigment werden dabei berührt.

Bei der Erörterung der Haftfestigkeit wird hingewiesen auf die Beschaffenheit des Metalluntergrundes und der in den einzelnen Fällen vorliegenden spezifischen Grenzflächen zwischen Metall und Schutzschicht. Die üblichen Verfahren zur Vorbereitung der Eisenoberfläche werden angeführt. Dabei wird besonders auf die aussichtsreiche Rolle der Phosphorsäure hingewiesen.

Die Erscheinungen an den Grenzflächen zwischen Metall, Bindemittel, Pigment und der einzelnen Komponenten untereinander werden erörtert. Dabei wird auf die wichtigen Beziehungen zwischen Ausdehnung von Metall und Schutzschicht hingewiesen. In speziellen Fällen besteht Möglichkeit durch Zusatzstoffe (Fette) die Haftfestigkeit zu erhöhen. Haftfestigkeit wird beeinflußt durch Bildung von löslichen oder unlöslichen Verbindungen zwischen Bindemittel und Untergrund.

Wenn Quellbarkeit des Bindemittels nicht zu vermeiden, kann der p_H-Wert des Quellwassers durch alkalische Pigmente beeinflußt werden. Zur alkalischen Einstellung des Quellwassers findet das Chinoidin besondere Erwähnung.

Ein von Vorstehendem abweichendes Prinzip ist das der Passivierung, sei es anorganisch durch Mennige, Chromate oder organisch durch Nitroverbindungen. Neben der oxydierenden Wirkung wird auf die Möglichkeiten der kathodischen Beeinflussung des Eisens durch unedlere Metalle als dieses verwiesen.

Wesentlich für die Anwendung der Bindemittel ist bei hoher Dauerhaftigkeit aus Gründen der Materialersparnis ein Auftragen in möglichst dünner Schicht, die gleichzeitig einen hohen Schutz gewährleisten muß. Schließlich wird auf die Form der Korrosion aufmerksam gemacht, die bei mehr flächenhaft leicht auftretender nicht rein lokal beschränkter starker Korrosion konstruktiv eine größere Sicherheit gegen den Rostangriff versprechen soll.

Kleinsteuber (Heilbronn)

Hauk, V., **Röntgenographische Spannungsmessungen an Zugstäben aus Reinaluminium und aus einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung bei plastischer Verformung.** (Z. Metallk. **39**, 108 1948).

Die röntgenographisch ermittelte Spannung stimmt mit der mechanisch angelegten nur im elastischen Gebiet überein, im Bereich meßbarer plastischer Verformung ist sie kleiner als die mittlere Zugspannung. Nach dem Entlasten beim Zugversuch treten Druckspannungen auf. Es wird die Analogie zu Zugversuchen aufgezeigt, für die Dehlinger eine Deutung durch die Annahme eines „inneren Nachfließens“ versuchte.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Köster, W. und W. Rauscher-Stuttgart, **Beziehungen zwischen dem Elastizitätsmodul von Zweistofflegierungen und ihrem Aufbau.** (Z. Metallk. **39**, 111, 1948).

Eine zusammenfassende Übersicht über die Konzentrationsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls bei Zweistofflegierungen, lückenlosen und begrenzten Mischkristallreihen, eutektischen Legierungsreihen und Legierungsreihen mit intermetallischen Phasen. Ein Ziel ist, Beziehungen zwischen Gitterbau, Bindungsart und elastischem Verhalten zu gewinnen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kuhlmann, D. und G. Masing-Göttingen, **Untersuchungen zur plastischen Deformation an Kupferdraht.** (Z. Metallk. **39**, 361, 1948).

Nach R. Becker besteht der im technischen Dehnungsversuch ermittelte Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung nur scheinbar, einer gegebenen Spannung ist nicht eine bestimmte Abgleitung, sondern eine bestimmte Fließgeschwindigkeit zuzuordnen. Nach G. I. Taylor gibt es bei Ausschluß von Erholung und Rekristallisation zwischen Schubspannung und Abgleitung einen eindeutigen Zusammenhang. Bisher liegen nur wenige quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit der Fließgeschwindigkeit

von Spannung und Temperatur vor. Von R. Becker und W. Boas durchgeführte Versuche an Kupferdrahtspiralen sprechen für die Theorie von Becker. Der Verfasser wiederholt in größerem Umfang diese Versuche, die auch Aufklärung über die Natur einer sprunghaften Anfangsdehnung und eines langsamen Nachfließens geben sollen, indem er das Fließen an Kupferdraht verschiedener Härte bei konstanter Last studiert. Es stellen sich Diskrepanzen zu der Theorie von R. Becker heraus. Eine spontane Anfangsdehnung, die merklich von Null verschieden ist, wird nur bei weichgeglühtem Draht beobachtet. Sie läßt sich im Sinne von Taylor so erklären, daß in weniger als 5 sec von begünstigten Gitterbezirken ausgehend sich ein Feld von Versetzungen ausbildet. Die teilweise Auflösung dieser Versetzungen geht allmählich vor sich und läßt das langsame Nachfließen verstehen. Das rasche Abklingen der Fließgeschwindigkeit, welches sich hiernach aus dem mit der Deformation anwachsenden Widerstand der Mosaikblöcke, bzw. Nachbarkristalle gegenüber der Auflösung ergibt, könnte zwar auch durch eine Erschöpfung von Kerbstellen gedeutet werden, der eine Nachbildung von Versetzungen folgt, aber man müßte dann vom Ziehgrad des Drahtes abhängige Verteilungsfunktionen der Kerbstellen annehmen, was gezwungen erscheint. Sicher ist jedenfalls, daß die Nachdehnungsmessungen nicht nur durch die Bildung und Wanderung, sondern auch durch Auflösung von Versetzungen bestimmt sind. Den Betrachtungen des Verfassers liegt die Voraussetzung zugrunde, daß Zustände gleicher plastischer Dehnung unabhängig von Spannung und Temperatur gleichwertig sind. Bezüglich der Temperatur erscheint die Voraussetzung unter den gegebenen Versuchsbedingungen gerechtfertigt, Zweifel könnte man bezüglich der Spannung hegen.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kochendörfer, A.-Stuttgart, **Berechnung der Verformungsarbeit von Metallen bei gewöhnlicher und schlagartiger Zugbeanspruchung.** (Z. Metallk. **39**, 376, 1948).

Nach früheren Untersuchungen des Verfassers ist es möglich, die Vorgänge bei der plastischen Verformung von Vielkristallen auf Grund des Verhaltens der Einkristalle theoretisch zu erfassen. In der vorliegenden Untersuchung wird die Verformungsarbeit in Abhängigkeit von der Dehnungsgeschwindigkeit und Temperatur bei einfacher Zugbeanspruchung ungekerbter Proben berechnet. Es zeigt sich, daß die wahre Dehnungskurve wie bei den kubisch flächenzentrierten Metallen, so auch bei den raumzentrierten Eisenmetallen mit hinreichender Genauigkeit durch eine Parabel dargestellt werden kann. Zwischen den errechneten Werten und den wenigen bisher vorliegenden Messungen ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung. Bei den Eisenmetallen muß man bei einer Diskussion der Abhängigkeit der Verformungsarbeit von der Geschwindigkeit und von der Temperatur berücksichtigen, daß die Verformungsarbeit schon gegenüber unbedeutenden Fehlern in den Kenngrößen der Dehnungskurve sehr empfindlich ist, so daß man aus Widersprüchen zwischen Rechnung und Messung nicht auf ein Versagen der Formel schließen kann. Diese Schwierigkeiten treten bei den kubisch flächenzentrierten Metallen nicht auf, bei denen man immer mit einer Zunahme der Verformungsarbeit mit der Geschwindigkeit, bzw. mit einer Abnahme mit der Temperatur rechnen darf. Die Unbestimmtheit in den Absolutwerten der Verformungsarbeit fällt hingegen allgemein weg, wenn man bei der Berechnung nicht von den Konstanten der Grundformel ausgeht, sondern von den gemessenen Kenngrößen der Dehnungskurve. Die Bedeutung der theoretischen Behandlung liegt darin, daß sich der Einfluß der einzelnen Kenngrößen der Dehnungskurve und des physikalischen Zustandes auf die Verformungsarbeit ermitteln läßt. Bei den kubisch flächenzentrierten Metallen kann niemals ein spröder Trennungsbruch, sondern höchstens ein Mischbruch auftreten. Die Versprödung ist allgemein nicht eine Eigenschaft der Schlagbeanspruchung, sondern stellt sich auch bei gewöhnlicher Zugbeanspruchung, nur bei tieferen Temperaturen ein.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Kostron, H., **Kornfärbungs- und Schraffurätzung von Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierungen.** (Z. Metallk. **39**, 333—342, 1948).

Die Ätzung von Al-Cu-Mg-Legierungen mit dem Kellerschen Ätzmittel ergibt einen kolloiden Niederschlag, der eine charakteristische Kornfärbung veranlaßt. Infolge Aufrauhung haftet er fest auf annähernd in Würfellage liegenden Kornflächen, nicht aber auf den glatt bleibenden Oktaederflächen. Die Ätzung mit NaOH führt dagegen zu einem auf der Würfelfläche ebenfalls gut haftenden unveränderlichen Belag, der aber auf anderen Flächen beim Trocknen orientierte Schwindrisse bekommt und Schraffuren bildet. Für das Zustandekommen der Ätzmuster werden kristallographische Erklärungen gegeben.

E. Gruner (Clausthal)

Kochendörfer, A.-Stuttgart, **Über die Teilchengröße und den Gleitebenenabstand in plastisch verformten Kristallen.** (Z. Metallk. **39**, 359—360, 1948).

Entsprechend der Annahme, daß durch Gitterstörungen in den Gleitebenen die röntgenographische Kohärenz unterbrochen wird, ist anzunehmen, daß der elektronenoptisch gemessene Abstand der beteiligten Gleitebenen und die röntgenographisch bestimmte Teilchengröße identisch sind. Lichtoptisch können nur Gruppen von Gleitlinien als einzelne Linien im Abstande der Größenordnung 1 μ beobachtet werden.

E. Gruner (Clausthal)

Götte, A., **Selektive Flotation der Blei-Zink-Kupfererze von Tsumeb durch kombinierte Cyan-Bichromat-Trennung.** (Arch. Metallk. **2**, 185—187, 1948).

Bei der üblichen Blei-Zink-Flotation wird zuerst der Bleiglanz ausgeschwommen, und dann erst die Zinkblende. Tsumeb-Erze der Otavi-Minen- und Eisenbahngesellschaft zeigen jedoch ein ganz absonderliches Verhalten insofern, als ein Teil des Bleiglanzes sich bei der üblichen Verwendung von NaCN als Drücker unerwartet schwimmträge zeigte, während bei Verwendung des schwächer wirkenden Drückers $ZnSO_4$ die Zinkblende nicht genug niedergehalten wurde. Es gelang nicht, die Schwierigkeiten dieses Verfahrens durch Modifizierung zu beheben. Die Lösung des Problems brachte aber die Umkehrung dieser Flotationsfolge in ein zweistufiges kombiniertes NaCN-Bichromat-Verfahren. Das Zink-Konzentrat enthielt 3—5% Pb, 56—60% Zn, 0,3—0,7% Cu; das Bleikonzentrat 50% Pb, 7—8% Zn und 5—6% Cu.

E. Gruner (Clausthal)

Steinberg, F., **Das Inkromverfahren.** (Arch. Metallk. **2**, 253—254, 1948).

Die Inkromierung des Stahles ist ihrem Wesen nach eine Reaktion zwischen fester und Gasphase, denn der Chromlieferant ist eine flüchtige Chromverbindung. Bei mehrstündiger Erhitzung der in der IK-Masse eingebetteten Stahl-Gegenstände bildet sich eine korrosionsbeständige Oberflächenschicht von etwa 0,1 mm Tiefe, deren Cr-Gehalt von außen (35%) nach innen (13% als Resistenzgrenze bei 0,1 mm Tiefe) abfällt. Da bei etwa 13% Cr-Gehalt eine Umwandlung des γ- in α-Eisen erfolgt, zeigen Inkromzonen typische, in Diffusionsrichtung gestreckte Diffusionskristallite. Im Anschliff ist an der 13%-Grenze eine scharfe Ätzlinie zu sehen, die den Eindruck erweckt, als handle es sich wie bei der Hartverchromung um eine aufliegende Schicht. Metallographische Untersuchungen haben aber ihre Unlösbarkeit vom Kernmaterial erwiesen. Es werden weitere Mitteilungen über Maßveränderungen, Nachbearbeitung, Chrombedarf gemacht. Die Anwendung liegt zur Zeit vorwiegend beim Einrichtungsbedarf im Molkereiwesen, im Nahrungs- und Gärungsgewerbe und bei Textilbetrieben. Als aussichtsreiches Anwendungsgebiet werden Herstellung von Küchengeschirr, Bestecken und Armaturen angegeben. E. Gruner (Clausthal)

Schikorr, G., **Die atmosphärische Korrosion der Metalle.** (Arch. Metallk. **2**, 223—230, 1948).

Die allgemein interessante Arbeit bringt neben einem Überblick über das Korrosionsproblem der Metalle Versuche, die die Abhängigkeit der Korrosionserscheinungen, vor allem das Rosten des Eisens, von Witterungsschwankungen, vom Versuchsort, von der Art des Metalls, und von der Zusammensetzung der Atmosphäre zeigen. In Berlin-Dahlem vorgenommene Untersuchungen erweisen, daß die Rostgeschwindigkeit in den Monaten mit niederer Temperatur hoch, in den mit hoher Temperatur aber gering ist. Dieser Widerspruch zur Erfahrungstatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt, liegt darin, daß der Gehalt der Atmosphäre an korrosiven Stoffen, vor allem H_2SO_4 und CO_2 wegen der vermehrten Kohle-Verbrennung im Winter größer ist als im Sommer. Es ergeben sich Rostgeschwindigkeiten von etwa 0,03—0,06 mm pro Jahr für Landluft, 0,05—0,08 mm für Stadtluft, 0,08—0,15 mm für Industrieluft und 0,06—0,23 mm für Meeresluft. Über die Abhängigkeit der Rostbildung vom geographischen Ort werden weitere Angaben gemacht, darunter auch das Beispiel der Säule von Delhi erwähnt. Was die Art des Metalls anbetrifft, so ist natürlich grundsätzlich die Stellung des Metalls in der elektrolytischen Spannungsreihe maßgebend. Da diese aber auf thermodynamischen Verhältnissen beruht, die Korrosion aber ein überwiegend chemischer Vorgang ist, so können diese Verhältnisse durch die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Metalls mit den Bestandteilen der Atmosphäre stark verschoben werden. Verf. teilt die Metalle bezüglich ihrer atmosphärischen Beständigkeit in 3 Gruppen ein: praktisch völlig beständige (Pt, Au, Cr), deutlich angreifbare, aber noch gut beständige Metalle (die meisten Gebrauchsmetalle außer Fe) und stark angreifbare (Fe). Für die Beurteilung der Metallkorrosion durch die in der Luft enthaltenen S-Verbindungen wurde in dem Glockenverfahren von W. Liesegang eine Möglichkeit gefunden. Es zeigte sich, daß die Adsorption der S-Verbindungen mittels eines K_2CO_3-getränkten Papierstreifens aus der Luft symbat geht der S-Aufnahme durch die Metalle. Nach diesen Versuchen korrodieren eine Reihe von Gebrauchsmetallen, aber auch Marmor, im ersten Korrosionsmonat gleichstark. Der Korrosionsgrad wird wesentlich nur von den angreifenden S-Verbindungen der Luft bestimmt. Der weitere zeitliche Verlauf der Korrosion ist dann abhängig von der Ausbildung einer Schutzschicht.

E. Gruner (Clausthal)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Dietzel, A.-Ostheim v. d. Rhön, **Glasstruktur und Glaseigenschaften.** (Erste Fortsetzung). (Glastechn. Ber. **22**, 81, 1948).

Einige Eigenschaften der Glasoxyde werden unter Bezugnahme auf die Struktur diskutiert: der lineare Ausdehnungskoeffizient, die Ritzhärte, die Dichte, die Refraktion, die Dielektrizitätskonstante, die Wärmeleitfähigkeit, mechanische Eigenschaften, die Gasdurchlässigkeit und die Gasaufnahme. Struktur und Eigenschaften eines Glasoxyds ändern sich unter Umständen beträchtlich, wenn man eine zweite Komponente hinzugibt, die etwa selbst wieder ein Glasoxyd sein kann. Als ein überraschendes Ergebnis erscheint zunächst, daß zwei charakteristische Glasoxyde, wenn man sie miteinander verschmilzt, leicht kristallisierende Verbindungen geben können. Das überrascht um so mehr, als sowohl die Bedingungen von Zachariasen als auch die Voraussetzung Smekals für die Entstehung eines Glases erfüllt zu sein scheint. Die erleichterte Kristallisation läßt sich jedoch verstehen, wenn man die Feldstärken der beteiligten Ionen vergleicht. Der Feldstärkenunterschied von 0,5 bzw. 0,6 zwischen B_2O_3 und P_2O_5 oder erst recht zwischen SiO_2 und P_2O_5 macht das Auftreten stabiler Verbindungen plausibel. Wenn SiO_2 mit P_2O_5 zusammentrifft, werden die Sauerstoffionen von Si^{4+} zum P^{5+} hingezogen. Bei der Si-O-Bindung muß also die Atombindung zugunsten der reinen Ionenbindung zurücktreten. Es liegen also in dem System SiO_2—P_2O_5 bei bemerkenswerten Konzentrationen an P_2O_5 nicht mehr zwei Glasoxyde im eigentlichen Sinne vor. Man könnte vielmehr von einem Glasoxyd P_2O_5 und dem Oxyd eines starken Kations Si^{4+} sprechen. Ein binäres Glassystem mit einem starken Fremdkation kristallisiert aber leicht. Ähnlich überraschend ist die Beobachtung, daß zwischen zwei Komponenten, die jede für sich reinen Salzcharakter besitzt und keine Neigung zur glasigen Erstarrung zeigt, eine Glasbildung möglich ist. Der mittlere Teil des Systems $Ca(NO_3)$-KNO_3 erstarrt glasig. Vermutlich schnappen infolge des schwachen Feldes der K^+-Ionen die CaO_6-Gruppen in CaO_4 unter gleichzeitigem Übergang der Ionenbindung in eine gemischte Bindung zusammen, so daß wieder die Bedingung der intermediären Bindung erfüllt ist.

Haase (Frankfurt a. M.)

Dietzel, A.-Ostheim v. d. Rhön, **Glasstruktur und Glaseigenschaften.** (Glastechn. Ber. **22**, 41, 1948).

Zuerst suchte man aus den Glaseigenschaften die Glasstruktur zu ergründen, heute liegen bereits so viele Erkenntnisse vor, daß man umgekehrt Glaseigenschaften aus der Struktur qualitativ und zum Teil auch quantitativ voraussagen kann. Ziel ist die Vorhersage von Struktur und

Eigenschaften aus den elementaren Daten der Ionen, welche das Glas aufbauen: Größe, Ladung, Polarisationseigenschaften. Für binäre und ternäre Systeme werden die Voraussetzungen zur Bildung kristallisierter Verbindungen und für einfache Glasoxyde, „Urgläser", Struktur und Eigenschaften diskutiert. Für Stoffe mit Koordinationsgittern hat Zachariasen Forderungen aufgestellt, die ein Kriterium für das Zustandekommen von regellosen Zusammenlagerungen von Baugruppen bilden. Allgemein ist die Fähigkeit eines beliebigen Stoffes glasig zu erstarren an das Auftreten von gemischten Bindungen geknüpft. Bei einer einheitlichen Bindung führen die Wärmeschwingungen mit den Abstandsänderungen der Bausteine nur zu geringen Schwankungen der Bindungsfestigkeit. Bei einer gemischten Bindung kann sich aber die Bindungsart selbst weitgehend ändern. Die Schmelze besteht noch aus Netzwerkbruchstücken, die die hohe Zähigkeit bedingen. Beim Abkühlen vergrößern sich diese Bruchstücke, die Zähigkeit nimmt zu, eine Kristallbildung wird so behindert. Die Temperaturabnahme ist von steigender Vernetzung, Annäherung der Bausteine und Umlagerungen von Gruppen begleitet. Im Gebiet großer Zähigkeit wird für die zunehmende Vernetzung lange Zeit benötigt. Bei konstanter Temperatur sind die Glaseigenschaften zeitabhängig. Eine Struktur, die nicht als Gleichgewichtsstruktur bezeichnet werden kann, friert ein. Bindungen sind teilweise noch offen, in der Struktur gibt es noch Poren und Risse.

Haase (Frankfurt a. M.)

Dietzel, A.-Ostheim v. d. Rhön, **Die Bildung von Kupfer(I)sulfid in Kupfergläsern.** (Glastechn. Ber. **22,** 63, 1948).

Bei langsamer Abkühlung wird aus sulfidischen Kupfergläsern eine Schwefelkupferverbindung bei tief braunschwarzer Färbung der Gläser abgeschieden. Die Verbindung ist Cu_2S, wie röntgenographisch festgestellt wird. Nach einer früher von Dietzel angegebenen Regel muß Cu_2S wegen des Verhältnisses der Ionenradien kolloidal ausfallen. Während der Kupferbeize entsteht auch Cu_2S, die Rubinfarbe entwickelt sich beim oxydierenden Brand. Beim Abkühlen einer Kupferrubinschmelze bildet sich auch zuweilen Cu_2S, das Tempern führt zum Rubinrot über.

Haase (Frankfurt a. M.)

Naumann, O., **Porzellan und keramische Sondermassen als technische Werkstoffe.** (Die Technik **2,** 385, 1947).

Der Verf. gibt einen Überblick über die zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten von Hartporzellan und keramischen Sondermassen. Bei dem Ersatz von Metallen und anderen bisher üblichen Werkstoffen handelt es sich keineswegs immer um einen Ersatz im minderwertigen Sinne, sondern häufig um eine bemerkenswerte Qualitätssteigerung.

Haase (Frankfurt a. M.)

Koch, P.-A. u. G. Satlow, **Glasfäden-Untersuchungen. V. Grundsätzliches zur Trocken-Festigkeits- und -Dehnungsprüfung von Glasfäden.** (Glastechn. Ber. **22,** 103, 1948).

Bei Festigkeitsuntersuchungen an Glasfäden muß bei jeder einzelnen Probe die Reißlänge gesondert bestimmt werden. Ungleichmäßigkeiten in der Feinheit der Glasfäden hängen von dem Erzeugungsverfahren ab und beeinflussen die Schwankungen in der Substanzfestigkeit. Für Festigkeits- und Dehnungsuntersuchungen wird der Einzelfaser-Festigkeitsprüfer der Bauart „Deforsom" benutzt. Es zeigt sich, daß es genügt, 75 Zerreißversuche je Probe durchzuführen, um einen wahrscheinlichen Fehler der Reißlänge von 2% nicht zu überschreiten. Die nach dem Düsen-Blasverfahren hergestellten Glasfasern haben bei gleicher Feinheit eine erheblich niedrigere Substanzfestigkeit als die nach dem Stab-Ziehverfahren erzeugten. Die Unterschiede sind weniger durch die geringen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung als durch die verschiedenen Verfahren der Fadenbildung bedingt.

Haase (Frankfurt a. M.)

Smekal, A.-Graz, **Stand und Ziele der Physik des Glaszustandes.** (Glastechn. Ber. **22,** 35, 1948).

Gläser können gebildet werden durch Erstarren unterkühlter Flüssigkeiten, während wachstumsfähige Kristallkeime fehlen, durch Polymerisation und Polykondensation. Aus den Untersuchungen über Röntgenstrahlbeugung folgt, daß die molekulare Anordnung in Gläsern flüssigkeitsähnlich ist. Kristallchemische Gesetzmäßigkeiten dürfen in manchen, aber nicht in allen Fällen mit einer brauchbaren Näherung übertragen werden. Wir finden räumliche Netzwerke, kettenförmige Moleküle oder Übergänge zwischen beiden mit einer teilweisen Vernetzung. Die Glasbildung ist wesentlich mit der Bindungsart verknüpft, indem Glasbildner immer durch gemischte Bindekräfte gekennzeichnet sind. Eine Reihe von Glaseigenschaften lassen sich aus der Molekularstruktur bereits anschaulich deuten. Der Einfluß der äußeren und inneren Grenzflächen auf gewisse Eigenschaften bedarf noch einer systematischen Untersuchung. In größeren Raumbereichen mindern Kerbstellen als innere Grenzflächen die Festigkeit und bestimmen das spröde Verhalten der Silikatgläser.

Haase (Frankfurt a. M.)

O'Daniel, H.-Frankfurt a. M., **Zur Struktur und Röntgenographie der Silikatgläser.** (Glastechn. Ber. **22,** 11, 1948).

Aus Gedankengängen, die vorwiegend der Kristallgeometrie, -physik und -chemie entlehnt sind, ergeben sich bezüglich der Struktur der Gläser einige bemerkenswerte Folgerungen. Der Bau der Silikate ist durch die Kleinheit und die hohe Ladung des Si-Ions und durch die besondere Größe und Polarisierbarkeit des O-Ions bestimmt. Es bildet sich zwischen den SiO_4-Tetraeder-Baugruppen eine Vernetzung aus, indem die O-Atome des Tetraeders, teilweise oder sämtlich zu Brückensauerstoffen werden. Bei dreidimensionaler Vernetzung besteht nur noch die Möglichkeit der Einführung weiterer Kationen wie Na, Mg, K und Ca dadurch, daß Si durch Al diadoch im Tetraederverband vertreten wird. Die Sauerstoffpackung ist bei den Silikatgläsern ähnlich dicht wie bei den kristallisierten Substanzen. Hier ergibt sich aber die Möglichkeit des Einbaues anderer Kationen auf anderem Wege. Bei Gläsern gibt es eine unregelmäßige und ungeordnete Kombination von dreidimensionaler und niedrigerdimensionaler Vernetzung, die O-Atome für weitere Kationen bereitstellt. Verfasser weist mit besonderem Nachdruck auf die Bedeutung dieser kombinierten Vernetzung hin.

Die intermediäre Bindungsart, eine Mittelstellung zwischen heteropolarer und homöoplarer Bindung, welche zunächst bei SiO_2 festgestellt wurde, liegt auch in Silikaten, sowohl im kristallisierten Zustand wie auch in Gläsern vor. Sie erscheint als ein charakteristisches Merkmal der

Siliziumchemie überhaupt. Wenn außerdem noch eine „Realstruktur" des Glases berücksichtigt wird, wie sie etwa der Realstruktur der Metalle entspricht, so lassen sich manche bisher noch nicht durchschaute Zusammenhänge in den Eigenschaften von Gläsern auffinden.

Zwar gibt es innerhalb des Netzwerkes der Gläser auch Inselbaugruppen, eine Struktur in der Struktur, aber es ist nicht zuverlässig, diese Baugruppen als Kristallite zu bezeichnen. Wir haben nur intramolekulare, nicht intermolekulare Kräfte. Die Untersuchungen der Röntgenstrahlbeugung an Flüssigkeiten brachten den Beweis, daß Gläser als unterkühlte Flüssigkeiten betrachtet werden können. In dieser Beleuchtung durch die kombinierte Netzwerk- und Molekültheorie stehen sich die anorganischen und organischen Gläser mit der Brücke der halborganischen Gläser sehr nahe. Die weitere Entwicklung wird häufiger Vergleiche heranziehen müssen.

Haase (Frankfurt a. M.)

Jebsen-Marwedel, H.-Gelsenkirchen und K. Dinger, **Vergleichende Wirkung verschiedenartiger Vergütung auf die Auslaugbarkeit frischer Glasoberflächen.** (Glastechn. Ber. **22**, 57, 1948).

Der Einfluß einer Kaltwasser-, Heißwasser- und Säurebehandlung und einer Einwirkung saurer Gase im Bereich der Kühlofentemperaturen zwischen 400° und 600° C wird untersucht. Kaltwasser und kalte Salzsäure haben kaum eine Wirkung, heißes Wasser führt zu merklicher Alkaliverarmung der Oberfläche, heiße Salzsäure hinterläßt aber einen noch stärkeren Vergütungseffekt. Am wirksamsten erweist sich eine Begasung mit SO_2+ O_2 bei etwa 500—600° C. Begasung von 5 Minuten bei 550° C ist doppelt so wirksam wie einstündige Behandlung in heißer Salzsäure.

Haase (Frankfurt a. M.)

d) Photographie

James, T. H., **Die Reaktionslage bei direkter photographischer Entwicklung II. Entwicklungskinetik unter Einfluß von Goldkeimen.** (J. Coll. Science **3**, Nr. 5, 447, 1948).

Beim Baden einer belichteten photographischen Schicht in einer Goldlösung entsteht ein sichtbares Goldbild, das aus etwa sphärischen Goldteilchen besteht, deren Größe mit der Entwicklungszeit zunimmt. Das Goldbild entsteht durch physikalische Entwicklung des latenten Bildes. Aufnahmen im Elektronenmikroskop zeigten, daß die Goldteilchen an der Oberfläche der Halogensilberkörner niedergeschlagen werden. Diese Goldbehandlung erhöht die Empfindlichkeit der Emulsion und das Entwicklungsverhältnis bei direkter Entwicklung. Sie vermindert die Induktionsperiode in sulfitfreiem Hydrochinon oder p-Hydroxy-Phenylglycin-Entwickler. Sie ändert nicht die relative Abhängigkeit des Entwicklungsverhältnisses von der Hydrochinonkonzentration.

Die relativ geringe Verminderung der Induktionsperiode der Entwicklung durch die Goldbehandlung steht nicht in Übereinstimmung mit der von Bagdaryan aufgestellten Erklärung des Entwicklungsmechanismus oder mit dem „Elektrodenmechanismus", die beide die Induktionsperiode durch Größe und Kapazität der Entwicklungszentren zu erklären suchen.

H. Berger (Leverkusen)

Eggert, J., W. Meidinger u. H. Arens-Zürich, **Zum Mechanismus der photographischen Sensibilisation.** (Helv. Chim. Acta **1948**, 31, 1163 bis 68).

An vier für das Ultrarot sensibilisierten Schichten wird die mit steigender Belichtung in den entsprechenden Spektralgebieten ausgeschiedene Silbermenge bestimmt. Durch das Verhältnis der Anzahl je cm² gebildeter Silberatome zu der Anzahl in der Schicht je cm² anwesender Farbstoffmoleküle wird ermittelt, wie oft jedes Molekül den Sensibilisierungsvorgang verursacht hat. Die dabei ermittelten „Übertragungszahlen" liegen zwischen 8 und 160. Bei Verdoppelung der Farbstoffkonzentration sinken die Werte, bei Halbierung steigen sie etwas an.

H. Berger (Leverkusen)

Spence, J. u. B. H. Carroll, **Desensibilisierung durch Sensibilisierungs-Farbstoffe.** (J. Phys. and Colloid Chem. **52**, 1090, 1948).

Die Wirkung eines Sensibilisierungs-Farbstoffes setzt sich zusammen aus seiner spektralen Adsorption, Wirksamkeit der Übertragung von adsorbierter Energie auf das Halogensilber und Desensibilisierung der Emulsion. Veränderungen in der Struktur des Sensibilisators zeigten, daß diese Faktoren unabhängig voneinander beeinflußt werden. Wirksamkeit der Energieübertragung ist praktisch unabhängig von der Farbstoffkonzentration. Ein wichtiger Faktor, selbst bei den besten Sensibilisatoren, ist ihre gleichzeitige desensibilisierende Wirkung im Gebiet der Eigenempfindlichkeit des Halogensilbers. Da Desensibilisierung und Adsorption bei zunehmender Konzentration nach verschiedenen Funktionen wachsen, geht der Wert für das Verhältnis Adsorption/Desensibilisierung durch ein Maximum der Sensibilisierung. Ein direkter Zusammenhang zwischen Sensibilisierungsmaximum und Sättigung der Kornoberfläche mit Farbstoff besteht nicht.

H. Berger (Leverkusen)

Cuer, P., **Das Bremsvermögen photographischer Emulsionen.** (C. R. Séances d. Acad. Sci. **225**, 1121, 1946).

Das atomare Bremsvermögen eines Elementes ist durch den Quotienten der Anzahl von Luftatomen durch die Anzahl der Atome des untersuchten Elementes bestimmt, die gerade ausreichen, eine geladene Korpuskel vollständig zu stoppen. Bei zusammengesetzten Verbindungen setzt sich das Bremsvermögen durch Addition der atomaren Bremsvermögen in erster Näherung zusammen. Mit Hilfe der Thomas-Fermi-Statistik erhält man genauere Werte. Für photographische Emulsionen ist das Bremsvermögen im Mittel gleich und beträgt rund 1430. (Es wurden allerdings nur 4 Emulsionen von Ilford untersucht).

H. Berger (Leverkusen)

e) Textilveredlung

Lister, G. H.-Bradford, **Adsorption von sauren und Chrom-Farbstoffen durch Wolle, vom Standpunkt des Praktikers aus untersucht.** (J. Soc. Dyers Colourists **65**, 97, 1949).

Verf. befaßt sich ausschließlich mit der praktischen Anwendung bekannter Zusammenhänge. Die von Speakman und Smiths, J. Soc. of Dyers and Colourists, **52**, 121, 1936 aufgefundene lineare Beziehung zwischen Erschöpfung des Färb-

bades und der Wurzel aus der Zeit wurde in allen Fällen bis zu 5 Minuten als gültig befunden. Für die Neigung dieser Geraden in dem angegebenen Zeitintervall wird die Bezeichnung „K-Wert" des Farbstoffs vorgeschlagen als Maß des Aufziehvermögens. Die Abhängigkeit dieser Größe vom pH wird an zahlreichen Beispielen untersucht und zur Prüfung der vielfach behaupteten egalisierenden Wirkung von Glaubersalz herangezogen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Petersen, S., **Organische Fluoreszenzfarbstoffe und ihre technische Verwendung. Über die „optische Bleiche".** (Angew. Chem. **61,** Nr. 1, 17, 1949).

Dem bekanntesten Vertreter eines fluoreszierenden Farbstoffes, dem Fluoreszein, sind in gewissen Pyren-Derivaten durch Arbeiten der ehem. I.G. Leverkusen neuartige fluoreszierende Stoffe an die Seite gestellt worden. Sie werden, wie das Fluoreszein selbst, von der kosmetischen Industrie verwendet.

Die Umsetzung kurzwelligen Lichtes in Fluoreszenz durch z. B. Phenylbenzimidazol, Pyrenderivate, Chininsulfat u. a. wurde für Lichtschutzmittel gegenüber der menschlichen Haut und verderbliche Lebensmitteln angewandt.

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet der Fluoreszenz ist die sog. „optische Bleiche" von Textilien und Papieren. Da dabei auch unsichtbares ultraviolettes Licht in langwelliges sichtbares umgewandelt wird, entsteht der optische Eindruck einer größeren „Weiße" der behandelten Stoffe. Am bekanntesten sind dafür Derivate der Diaminostilben-disulfosäure.

H. Berger (Leverkusen)

Preston, J. M., S. H. Mhatre u. K. I. Narasimhan-Manchester. **Einige Faktoren, welche die Anfärbung von Viskosekunstseide beeinflussen. III — die Volumquellung.** (Soc. Dyers and Colourists **65,** 17, 1949).

Die Vorstellung, daß Orientierung der Faser eine Verzerrung und damit eine Verkleinerung der Poren bewirkt und daß hierdurch die geringere Farbstoffaufnahme bedingt ist, legt die Annahme nahe, daß der Verflachung und Verkleinerung der Poren auch eine verringerte Quellfähigkeit entspricht. Messungen der Volumquellung sowohl frisch gesponnener wie auch lange gelagerter Fasern bestätigen dies. Die Volumquellung wird ermittelt aus der Längsquellung (Methode Preston und Das Gupta, J. Text. Inst. **38,** 60, 1947) und aus der Querquellung (Leitfähigkeit, Preston, Trans. Faraday Soc. **47B,** 131, 1946). die Orientierung aus der Doppelbrechung, die Farbstoffaufnahme unter Verwendung von Sky Blue FF. Die Porengröße wird zu etwa 37 Å überschlagsmäßig berechnet.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Stoeckhert, K.-Hannover, **Die Kunstharzausrüstung.** (Textilber. **30,** 76, 1949).

Unerwünschte Eigenschaften, die Garne oder Gewebe im Lauf der Chem. Veredlung [ausgenommen irreversible Wertverminderung] angenommen haben, können durch Nachbehandlungen (Ausrüstung) behoben oder es kann ihnen eine vom Verbraucher gewünschte besondere Eigenschaft verliehen werden. Die früher dazu verwendeten Naturstoffe sind heute durch synthetische Hilfsmittel fast verdrängt. Diese vermögen auch Eigenschaften zu verleihen, die mit den Naturstoffen nicht erzielt werden konnten. Daran sind beteiligt Harze aus Formaldehyd und Harnstoff, Dicyandiamid oder Melamin, Zelluloseäther, Acrylharze u. a. Sie und ihre Vorprodukte werden aufgezählt, ihr chem. Charakter, Darstellung, Eigenschaften, die Art ihrer Anwendung, der jeweilige besondere Verwendungszweck und die mit ihnen erzielten. Veredlungen werden sachgemäß und klar geschildert. Die Harnstoff-Formaldehyd-Harze bilden den Hauptanteil. Mit ihnen ausgerüstete Gewebe bleiben luftdurchlässig, lassen aber Wasser abperlen. Sie sind elastisch, kochecht und halten das Kalandern aus. Sie knittern nicht und schrumpfen nicht. Die Harzausrüstung verhindert auch das Filzen und Schrumpfen der Wolle in (unnötiger!) heißer Wäsche, setzt die Quellung herab, erhöht die Reißfestigkeit und die Hitzebeständigkeit, wie auch die Beständigkeit gegen Chemikalien. Zellulosefasern können animalisiert werden, woraus weitere Vorteile entspringen. Besondere Bedeutung haben die Zelluloseäther (Tylose), deren Löslichkeit in Wasser oder Alkali ausgenützt wird, während die Zellulose-Glykolsäure (Carboxymethylzellulose) wegen ihres Schmutztragevermögens als Schutzkolloid beim Waschen verwendet wird. Auch die Acrylharze nehmen einen breiten und berechtigten Raum ein in der Ausrüstung. Sie können zu waschbeständigen Appreturen, und, mit Weichmachern in Verbindung zu weichen Appreturen (z. B. für daunendichte Inlettsstoffe) verwendet werden.

K. Brass (Prag, dzt. Lindau i. B.)

Hartmann, A., **Über die Anwendung von Kaurit 140 in der Textilveredlung.** (Textilber. **30,** 70, 1949).

Die mit dem Feinbau der Fadenmolekeln und ihrer axialen Anordnung zusammenhängende Verminderung der Reißfestigkeit nasser künstlicher Fasern aus umgefällter (regenerierter) Zellulose, und ihr Schrumpfen oder Eingehen sind Übelstände um deren Beseitigung man sich schon lange bemüht. Das älteste Gegenmittel, Formaldehyd, reagiert mit OH-Gruppen der Zellulose und verhindert die derart blockierten, mit dem Wasser Nebenvalenzbindungen einzugehen. Auch führt er zu Vernetzungen. Die Tetramethylolverbindung des Azetylen-diharnstoffs (Kaurit) zeigt nicht die Mängel des Formaldehyds[1]) und wird wie dieser in schwachsaurer Lösung (pH 6) angewendet. Nach der Behandlung und Trocknen wird das Gewebe noch kurz erhitzt, wobei die Methylolgruppen mit Zellulose-hydroxylen zu N-haltigen Zelluloseäthern reagieren und auch Vernetzungen bewirken. Gegenüber der Formaldehydbehandlung veranlaßt Kaurit bessere Waschbeständigkeit und Scheuerfestigkeit und stärkere Herabsetzung des Quellwerts. Der N-Gehalt der behandelten Faser steht in direkter Beziehung zum Quellwert. Zwischen diesem und dem Schrumpfen besteht eine lineare Beziehung. Die Reißfestigkeit der nassen wie der trockenen Faser steigt bei abnehmendem Quellwert und fällt dann stark ab. Bei der Dehnung aber ist kein Maximum beobachtet worden. Dagegen besteht ein Maximum der Reißfestigkeit bei einer Verminderung des Quellwertes um 35%. Ihr Abfall bei weiterer Entquellung wird als Folge zu starker Vernetzung angesehen. — Außer diesen Erfolgen kann man in Verbindung mit bestimmten Appreturmitteln auch waschbeständige Appreturen, und in Verbindung mit Hydrophobierungsmitteln

[1]) (Faserschädigung, Geruch, Dermatitis).

eine Verbesserung der spezifischen Wirkung der letzteren erzielen. Auch die Verhinderung des Schrumpfens und Filzens der Schafwolle gelingt mit Kaurit, wobei die Möglichkeit der Reaktion der Methylolgruppen mit Seitengliedern der Peptidketten, also eine Entlastung der Cystinbrücken angenommen wird.

K. Brass (Prag, dzt. Lindau i. B.)

Elöd, E. und H. G. Fröhlich-Badenweiler, **Über das Verhalten von Polyamiden beim Färben. 4. Mitteilung.** (Textilber. **30**, 103, 1949).

Versuche ergaben, daß das Gleichgewicht bei der Aufnahme von HCl durch Polyamide erst nach 6—8 Tagen erreicht wird. Aus der im Bereich des Knickpunktes der Aufnahmekurve (p_H 2,2) festgestellten Säurebindung wurde das Molgewicht der Polyamide zu 11000—17000 berechnet, was den viskosimetrisch ermittelten Werten entsprach[1]). Die Quellung der Polyamide zeigt im p_H-Bereich des Knickpunkts ein Minimum. Es wird angenommen, daß bei p_H über 2 ausschließlich die Aminogruppen mit der Säure reagieren, während der Anstieg unterhalb von p_H 2,2 auf die zunehmende Beteiligung der Amidgruppen zurückgeführt wird. In der Tat konnte bei zunehmendem Abbau (Zunahme der Zahl der Aminogruppen) Zunahme der Säurebindung und der Quellwerte, sowie der Aufnahme von Farbstoffsäuren festgestellt werden. Bei der Prüfung der Aufnahme von substantiven und sauren Farbstoffen beobachtete man einen steilen Kurven-Verlauf unterhalb p_H2, einen fast horizontalen bei p_H 2—4,5 (der der Reaktion der Farbstoffsäure mit den Aminogruppen entspricht) und ein Absinken bei höheren p_H-Werten. Die beiden Farbstoffklassen zeigen keine grundsätzlichen Unterschiede. Gleichgewichte bei p_H1,4 konnten auch nach 48 Std. nicht erreicht werden, während sich solche bei p_H über 2,3 schon nach 8 Std. einstellten. Bemerkenswert ist, daß substantive Farbstoffe bei p_H unter 2,3 rascher und in größeren Mengen aufgenommen werden, als die sauren Farbstoffe. Aus der Menge der aufgenommenen Farbstoffe wurden die Molgewichte der Polyamide (etwa 13000) errechnet, die wiederum mit den viskosimetrisch ermittelten gut übereinstimmten. Die Versuche stehen unter der[2]) Annahme, daß die Polyamid-Molekeln unverzweigt vorliegen und nur je eine endständige Aminogruppe enthalten.

K. Brass (Prag, dzt. Lindau i. B.)

Alexander, P., D. Carter und C. Earland-Leicester, **Die Anwendung polymerer organischer Siliciumverbindungen bei Wolle.** (J. Soc. Dyers Colorists, **65**, 107, 1949).

Die Verfilzung der Wolle, gemessen an der Schrumpfung von Textilien, bekanntlich bedingt durch die auf der Faser befindlichen Schuppen, wird durch Bildung polymerer (orientierter) Überzüge auf der Faseroberfläche aufgehoben, wofür eine 5proz. Gewichtszunahme ausreichend ist. Wirksam sind nur solche Überzüge, die auf der Faseroberfläche selbst gebildet werden (durch Reaktion zwischen R-Si-Cl_3 in heißem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und dem normalen Feuchtigkeitswasser der Faser, i. e. 15% H_2O) und die ausgesprochen fest, nicht ölartig, kautschuk- oder wachsartig sind. Monomere, die statt der Gruppe SiCl die Gruppen $SiOC_2H_5$ oder Si-NH_2 besitzen, sind unwirksam. Die Überzüge sind durch Hauptvalenzbindungen (Si-NH-Bindungen) auf der Faser verankert, welche durch sehr langes fortgesetztes Walken zerstört werden unter allmählichem Wiederauftreten der Verfilzung.

A. Sippel (Freiburg i. B.)

Richter, A.-Krefeld, **Über Textilveredlung.** (Melliands Textilber. **29**, 423, 1948).

Die einzelnen Wasch- und Textilhilfsmittel, ihre textilen Anwendungsgebiete und Wirkungsweisen werden besprochen. Diese Substanzen besitzen alle ähnlichen Aufbau. Sie setzen sich aus einem meist hochmolekularen, hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und einer hydrophilen Gruppe zusammen. (Seifen, Fettalkoholsulfonate, quarternäre Ammoniumverbindungen, Alkylphosphate, u. a.). Alle Dispergier-, Wasch-, Emulgier- und Benetzungsmittel müssen grenzflächenaktiv sein. Die Avivage- und Appreturmittel brauchen dagegen diese Eigenschaft nicht aufzuweisen. Neben einer Grenzflächenaktivität wird von einigen Textilhilfsmitteln, z. B. den Emulgiermitteln, auch eine Schutzkolloidwirkung verlangt. Auf einige Spezialprodukte (Wollschutzmittel, Weichmacher, Glanzerhöhungs- und Mattierungsmittel, Beschwerungspigmente) wird eingegangen.

Teves (Wiesbaden-Kostheim)

g) Kautschukchemie

Tuley, W. T.-New York, **Tieftemperaturpolymerisation von Butadien-Styrol.** (Rubber Age **64**, 193, 1948).

Ohne Erwähnung der deutschen Vorarbeiten beschreibt der Verfasser die Tieftemperaturpolymerisation von Butadien-Styrol und schildert die Eigenschaften der nach diesem Verfahren entstehenden Mischpolymerisate. Die Polymerisation bei tieferen Temperaturen wird als der größte Fortschritt seit Jahren auf dem Gebiet der Kautschuksynthese angesehen. Mit abnehmender Temperatur tritt die 1,2-Polymerisation zu Gunsten der 1,4-Polymerisation immer mehr zurück.

O. Bächle (Leverkusen)

Behre, J.-Hamburg, **Über die Methoden zur Bestimmung der Aktivität von Kautschuk-Füllstoffen.** (Kautschuk und Gummi **1**, 119, 153, 1948).

Der Begriff „Aktivität" eines Kautschuk-Füllstoffes ist der Ausdruck für die Größe der Bindungsenergie zwischen Kautschuk und Füllstoff. Da man diese Bindungsenergie nicht unmittelbar messen kann, charakterisiert man die Aktivität indirekt nach verschiedenen Methoden:

1. Bei gleichartigen Stoffen ist die Oberflächenentwicklung und damit auch die Teilchengröße ein vergleichbares Maß für die Aktivität. Teilchengrößen werden nach Hahn im Zweischenkel-Flockungs-Messer gemessen. Bei der Verschiedenartigkeit der Kautschuk-Füllstoffe gibt aber das Sedimentationsverfahren kein zuverlässiges Bild.

2. Weiter wurde versucht, die Aktivität der Füllstoffe durch Messung der Größe der Adsorption von Testsubstanzen (Methylenblau, Diphenyl-

[1]) Wenn es mit dem von Taylor viskosimetrisch ermittelten Molgewicht $5 \cdot 10^3$—$25 \cdot 10^3$ nicht übereinstimmt, so ist daran zu erinnern, daß Waltz und Taylor die Molgewichte von Polyamiden durch Bestimmung der Endgruppen (—NH_2, —COOH) gleichfalls zu 25600 gefunden haben. — K. Sarre, Kunststoffe **30**, 109 (1940), gibt Polyamidmolgewichte von $7 \cdot 10^3$—$20 \cdot 10^3$, O. Bayer, Angew. Chem. A. **59**, 257 (1947) solche von $8 \cdot 10^3$—$15 \cdot 10^3$ an.

[2]) allerdings nicht bewiesenen.

guanidin) zu bestimmen sowie auch der Adsorptionsenergie. Auch diese Methode läßt noch keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Aktivität als Kautschuk-Füllstoff und den gemessenen Eigenschaften erkennen.

3. Als Maß für die Aktivität wurde von Hock die kalorimetrisch bestimmte Benetzungswärme, die bei der Benetzung von Füllstoff mit Kautschuk frei wird, angesehen.

4. Als direkteres Maß der Füllstoff-Aktivität diente Wiegand die Zerreißarbeit in Abhängigkeit von der Füllstoff-Konzentration, die zum Zerreißen von Kautschuk-Füllstoff-Mischungen erforderlich ist.

5. Einen neuen Überblick in die Zusammenhänge zwischen Ruß-Struktur und Aktivität brachten elektronenoptische Untersuchungen der Ruße. Schoon und Koch fanden hierbei Zusammenhänge zwischen Teilchengröße und Einreißfestigkeit sowie zwischen Trachtausbildung (Maß für den kristallinen Anteil) und E-Modul.

6. Als Maß für die Aktivität benutzten Behre und Göhde die Arbeit, die zum Verpasten von Füllstoffen im Brabender-Plastografen mit Sangajol erforderlich ist. Ein Zusammenhang zwischen Aktivität und den mittels Plastograf gemessenen Bewertungsgrößen ist hierbei gefunden worden; für die Benetzung der Oberflächeneinheit der geprüften Füllstoffe werden ungefähr gleich große Sangajol-Mengen benötigt.

O. Bächle (Leverkusen)

Nowak, P. und W. Schröder-Berlin, **Einfluß von Metallverbindungen auf Weichgummi.** (Kunststoffe **36**, 25, 1946).

Diese Untersuchung über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Sauerstoff-, Wärme- und Lichtalterung sowie der Feuchtigkeit auf Naturkautschuk- und Bunamischungen, besonders auch in Gegenwart und bei Abwesenheit der bekannten Kautschukgifte Kupfer und Mangan wurde durchgeführt, um das Verhalten des synth. Kautschuks (Buna S) gegenüber Naturkautschuk bei den verschiedenen Arten der Alterung abzugrenzen. Bei der Wärme- sowie bei der kombinierten Sauerstoff-Wärme-Alterung erweist sich Buna als widerstandsfähiger sowohl in Gegenwart von Kupfer als auch frei von Kautschukgiften. Buna-S- und Naturkautschuk-Mischungen, die mit Thiuram unter Ausschluß von freiem Schwefel vulkanisiert wurden, sind bei der Alterung generell wesentlich weniger anfällig als Vulkanisate mit freiem Schwefel, auch in Gegenwart von Kupfer. Buna-Mischungen mit 0,08% Mangan (bezogen auf Mischung als Stearat) waren alterungsempfindlicher als entsprechende Mischungen mit 0,09% Kupfer (als Oleat).

Aluminiumverbindungen waren ohne Einfluß auf die Alterung.

Die Prüfung der Beständigkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen durch Bewetterung und natürlicher Belichtung ergab Vorteile zu Gunsten des Naturkautschuks. Bei dieser Art der Alterung ist die schädigende Wirkung der Kautschukgifte nicht so ausgeprägt wie bei der Wärme- und Sauerstoffalterung, abgesehen von der manganhaltigen Buna-Mischung mit freiem Schwefel. Nach einer Extraktion mit Azeton ist Buna erheblich alterungsanfälliger. O. Bächle (Leverkusen)

Salomon, G.-Delft, **Einfluß der Struktur auf das Verhalten von Hochpolymeren. III. Quellung und mechanische Eigenschaften von teilweise kristallisierten Polymeren.** (J. Polymer Sci. **3**, 776, 1948).

Es wird nach Zusammenhängen zwischen Molekülbau und Kristallisationsfähigkeit hochmolekularer Substanzen gesucht, auf Grund von Versuchen über das Verhalten des E-Moduls und der Quellfähigkeit von Guttapercha und Kautschuk-Hydrochlorid verschiedenen Chlorgehalts. Mit steigendem Chlorgehalt nimmt die Kristallisationsfreudigkeit zu.

O. Bächle (Leverkusen)

Miedel, H.-Frankfurt, **Latex und Latex-Konzentrate.** (Kautschuk und Gummi **1**, 94, 1948).

Es wird eine Beschreibung der Eigenschaften von Latex und Latex-Konzentraten gegeben und es wird die Herstellung von Konzentraten nach dem Eindampf-, dem Vakuumeindampf-, dem Aufrahmungs- und dem Zentrifugierverfahren erläutert. Unter besonderer Berücksichtigung der Revertexkonzentrate werden die Anwendungsgebiete angegeben, für die sich die nach den verschiedenen Methoden hergestellten Naturlatexkonzentrate besonders eignen.

O. Bächle (Leverkusen)

Paetsch, H., **Untersuchung von Ruß in der Gummi-Industrie.** (Kautschuk u. Gummi **1**, 241, 277, 1948).

An die versch. Rußtypen werden besondere Anforderungen gestellt. Allgemein trifft man eine Einteilung in aktive, halbaktive und inaktive Typen. Da keine Normen festgelegt sind, müssen die Untersuchungen sich dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen. Im allgemeinen haben diejenigen Verfahren Bedeutung, die den Aktivitätsgrad beurteilen.

Hinsichtlich des Aussehens, der Farbtiefe, der sog. Braunzahl, die auf der Lichtbeugung an den Rußpartikelchen beruht, und durch Teilchengrößenbestimmung mit Mikroskop und Ultramikroskop vermag man im allgemeinen sehr gut die aktiven, halbaktiven und inaktiven Ruße voneinander zu trennen und die diesbezüglichen Eigenschaften abzugrenzen. Eine Reihe anderer Verfahren gibt Aufschluß über die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ruße und kann zur Beurteilung der Güte herangezogen werden, ohne aber in allen Fällen eine Klassifikation zuzulassen.

Das spezifische Gewicht, Schüttgewicht, Schüttvolumen, Klopfvolumen, der Aschegehalt und der Feuchtigkeitsgehalt lassen keine klare Beziehung zur Aktivität erkennen. Dagegen stehen die Benetzbarkeit mit Wasser, die Hygroskopizität, der pH-Wert, der Sauerstoffgehalt und das Adsorptionsvermögen mit der Aktivität in Zusammenhang derart, daß aktive Ruße besser benetzbar sind, geringe pH-Werte zeigen, mehr Sauerstoff enthalten und besser adsorbieren als inaktive.

Als weitere Methoden werden aufgeführt: die Bestimmung flüchtiger Anteile, des Gritgehaltes, des Empyreumagehaltes.

Unter den elektrischen Verfahren spielt noch die Bestimmung des spezifischen Widerstandes eine Rolle.

Entscheidend ist erst in allen Fällen eine gummitechnologische Prüfung.

Peters (Hagen)

Aiken, Wm. H., **Anwendung von Plioliten.** (Modern Plastics **1948**, 100).

Es wird kurz über die Eigenschaften der Pliolite S1, S2, S3, S5, S6 und S7 berichtet. Pliolit S1 und S2 sind hydrierte Naturkautschuke und dienen als Grundstoff für Lacke hoher Beständigkeit und chemischer Widerstandsfähigkeit. Pliolit 3 ist ein Styrol-Butadienmischpolymerisat, das als Kautschukzusatz verwendet wird. Pliolit S5, S6 und S7 sind leicht lösliche Mischpolymerisate, die als Lackgrundstoff Verwendung finden.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Raff, R. A. V., G. H. Tomlinson, T. L. Davies u. W. H. Watson, **Oxydiertes Lignin, ein verstärkender Füllstoff für Kautschuk.** (Rubber Age, **32**, 197, 1948).

Mischungen von Lignin-Lösungen in Natronlauge mit GRS-Latex werden auf 90°C erhitzt und unter langsamem Rühren mit einer Lösung von Schwefelsäure + Natriumchlorid (1 : 1) bei pH 2,5 koaguliert. Auf diese Weise lassen sich verarbeitungsfertige Vormischungen mit einem Lignin-Gehalt von 10—150%, bezogen auf 100 Teile GRS, ohne Schwierigkeiten herstellen. Vulkanisate aus einer GRS-Vormischung mit 50% Lignin (Standard-Ansatz) liegen hinsichtlich ihrer allgemeinen mechanischen Eigenschaften fast auf dem Niveau einer Laufflächen-Mischung mit 50% Kanalruß (EPC-black). Ähnliche Mischungstypen mit einem zusätzlichen Zuschlag anorganischer Füll- bzw. Farbstoffe lassen sogar eine leichte Überlegenheit der Lignin-Qualitäten erkennen, die besonders deutlich in Versuchsreihen mit steigenden Zusätzen von Lignin bzw. Ruß zum Ausdruck kommt. Das Eigenschaftsbild der Lignin- und Ruß-Mischungen auf Basis von GRS bei höheren Temperaturen ist praktisch gleich; die ligninhaltigen Vulkanisate zeichnen sich darüber hinaus durch eine bessere Licht- und Ozonbeständigkeit aus und weisen eine höhere Strukturfestigkeit auf. Lignin-Mischungen, die langsamer vulkanisieren und einen erhöhten Schwefelzuschlag erfordern, lassen sich gut verarbeiten. Die 50%igen Vormischungen können auf der Walze oder einem Innenmischer durch Zusatz von GRS auf einen niedrigeren Lignin-Gehalt eingestellt werden; sie können verhältnismäßig hohe Zusätze an billigen Füllstoffen aufnehmen, wobei noch gute mechanische Eigenschaften erhalten werden, und ermöglichen die Herstellung heller und farbiger GRS-Vulkanisate mit einem Qualitätsniveau ähnlich dem von Mischungen mit aktivem Gasruß. Lignin wird durch die Oxydation in seiner physikalischen und vielleicht auch chemischen Struktur und seiner Oberflächencharakteristik verändert. Auf diese Umwandlung dürfte die erhöhte Verstärkerwirkung dieses Materials zurückzuführen sein.

Fromandi (Leverkusen)

Fuhrmann, A. und R. L. Randall, **Das heutige und das Vorkriegs-Regenerat.** (Rubber Age, **32**, 201, 1948).

Altreifen stellen in Amerika nach wie vor das weitaus wichtigste Ausgangsmaterial für die Regeneratherstellung dar. Das Ganzreifen-Regenerat (Naturkautschuk) der Vorkriegszeit wurde nach dem Krieg abgelöst durch ein Reifen-Regenerat, das von einem Verschnitt von GRS + Naturkautschuk ausgeht. Dieses Regenerat weist einen höheren Azetonextrakt und einen etwas niedrigeren Gehalt an Kautschuksubstanz auf und zeichnet sich durch eine gute Gleichmäßigkeit aus. Hinsichtlich seiner mechanischen Eigenschaften, die in einer Reihe von Regenerat-Mischungen geprüft wurden, verhält es sich deutlich günstiger als das Vorkriegs-Regenerat.

Fromandi (Leverkusen)

Duval, J. Ch., **Die Normung der Kautschuk-Kontrolle.** (Rev. gén. Caoutchouc **25**, 433, 1948).

Der Verfasser übermittelt eine Übersicht über die Arbeiten der „Assoziation Francaise De Normalisation" auf dem Gebiet deer Prüfungsnormung von Latex, Rohkautschuk und seinen Vulkanisaten und von einigen Gummiartikeln, wie Reifen, Transportbändern und Schläuchen.

Fromandi (Leverkusen)

Morris, R. E., J. W. Hollister und P. A. Mallard, **Vergleich von Haftlösungen für die Bindung von Nitril-Kautschuk auf Stahl.** (Rubber Age, **64**, 53, 1948).

Die Arbeit hat einen Vergleich von Chlorkautschuk (Parlon, Ty-Ply S) und Phenolharz (Durez 12987) für die Bindung von Nitril-Kautschuk (z. B. Hycar OR-15) auf Stahl zum Gegenstand. Die nach den ASTM-Bedingungen durchgeführten Prüfungen führten im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen:

Ein normaler Chlorkautschuk mit 66,8% Cl (Parlon) ist hinsichtlich der Haftfestigkeit dem gebrauchsfertigen Spezialprodukt Ty-Ply S und dem Phenolharz unterlegen. Die Haftbeständigkeit gegen aliphatische Kraftstoffe (Diisobutylen) liegt bei sämtlichen Typen praktisch auf gleichem Niveau; bei Kraftstoffen mit einem Gehalt von 40% Aromaten zeigt sich eine Überlegenheit der Phenolharz-Bindung. Das gleiche gilt für die Beständigkeit der Haftung bei höheren Temperaturen (bis zu 120° C), während bei einer Behandhandlung mit kochendem Wasser sich hinsichtlich der Haftfestigkeit die Chlorkautschuktypen etwas besser verhalten.

Fromandi (Leverkusen)

Logemann, H. und W. Becker, **Die Aktivierung der Emulsionspolymerisation des Butadien.** (Makromol. Chem. **3**, 31, 1949).

Die Emulsionspolymerisation von Butadien bzw. die Mischpolymerisation von Butadien mit Styrol zu synth. Kautschuk (Buna S und Buna SS) wird durch die gleichzeitige Anwendung von Oxydations- und Reduktionsmitteln stark beschleunigt, außerdem setzt die Polymerisation ohne Induktionsperiode ein. Durch diese Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit wird es möglich, die Polymerisation auch in der Technik bei tiefen Temperaturen, bei denen bessere Polymerisate entstehen, mit brauchbarer Reaktionsgeschwindigkeit durchzuführen.

Durch das Studium der „Redox-Polymerisation" wurden auch neue Einblicke in den Mechanismus der Polymerisation von Divinyl-Verbindungen gewonnen, insbesondere fand die Radikal-Ketten-Theorie der Polymerisation durch die Redox-Aktivierung eine weitere Stütze.

Durch die Anwendung der Redox-Katalysatoren wird offensichtlich erreicht, daß die Einleitung der Polymerisation durch oxydative Radikalbildung nicht durch eine Abbruchreaktion mit molekularem Sauerstoff behindert wird.

O. Bächle (Leverkusen)

Graulich, W. und W. Becker, **Die Beeinflussung der Emulsions-Polymerisation des Butadiens durch Regelung.** (Makromol. Chem. **3**, 53, 1949).

Die Einführung sogenannter Polymerisationsregler bedeutet einen erheblichen Fortschritt bei der Herstellung von Buna durch Mischpolymerisation von Butadien mit Styrol bzw. Butadien mit Acrylsäurenitril in Emulsion. Eine Untersuchung des Regelmechanismus erfolgte mit Diisopropylxanthogendisulfid. Der Regler hat hemmende Wirkung auf schädliche Verzweigungsreaktionen und er nimmt an Kettenabbruchreaktionen teil. Von den möglichen Spaltprodukten sind wahrscheinlich Merkaptane für die Reglerwirkung verantwortlich, jedoch ist zu berücksichtigen, daß auch Thioäther und sogar einige Kohlenwasserstoffe regelnd wirken können. Es werden Angaben über modifizierte Regelung sowie über neue Regler zur Erzielung weiterer Verbesserung kautschukartiger Polymerisate gemacht.

O. Bächle (Leverkusen)

Francis, D. H. und H. R. Sontag, **Faktoren, welche die kontinuierliche Polymerisation von GR-S beeinflussen.** (Rubber Age **64**, 183, 1948).

Beim Übergang von diskontinuierlichen zu kontinuierlichen Polymerisationsprozessen, die zur Erzeugung von synth. Kautschuk durch Emulsions-Mischpolymerisation von Butadien und Styrol ausgebildet wurden, traten verschiedene Schwierigkeiten auf, über deren Lösung berichtet wird. Eingehend beschrieben werden die Beschickung der Anlage, die Durchführung der Umwälzung der Emulsion in der Polymerisationsapparatur und die kontinuierliche Zugabe der gerade für den kontinuierlichen Polymerisationsprozeß so wichtigen Reglersubstanzen. Die amerikanische Entwicklung führte zu ähnlichen Anlagen wie sie auch in deutschen Betrieben für die kontinuierliche Polymerisation erstellt wurden.

O. Bächle (Leverkusen)

Garten, V. und W. Becker, **Größe und Gestalt des Bunamoleküls.** (Makromol. Chem. **3**, 78 1949).

Die Beurteilung eines Butadien-Styrol-Mischpolymerisates allein auf Grund der gummitechnischen Eigenschaften bietet nicht ausreichende Hinweise für eine systematische Weiterentwicklung der Polymerisationstechnik. Es wurden deshalb physikalisch-chemische oder rein chemische Methoden, die u. a. auch Aufschluß über Größe und Gestalt des Buna-Moleküls geben, für die Untersuchung hochmolekularer Produkte herangezogen. Osmometrische und viskosimetrische Molekular-Gewichtsbestimmungen geben Aufschluß über den Verzweigungsgrad der Makromoleküle. Die Maßzahl des Verzweigungsgrades wird aber vorläufig mehr als rel. Vergleichsgröße angesehen und es wird als wahrscheinlich betrachtet, daß die gemessene Verzweigung zum Teil auch die Folge einer verstärkten Molekülknäuelung ist. Mit steigender Ausbeute an Polymerisat nimmt das osmometrische Molekulargewicht zu, während das viskosimetrisch ermittelte Molekulargewicht bei Ausbeutung von ca. 20% ein Maximum durchläuft; das bedeutet, daß mit steigender Polymerisationsausbeute der Verzweigungsgrad zunimmt. Geregelte Ansätze (siehe Arbeit Graulich und Becker, Makromol. Chem. **3**, 53, 1949) neigen weniger zur Verzweigung, bei allerdings geringerem Durchschnittsmolekulargewicht als ungeregelte Ansätze. Einen Hinweis in gleicher Richtung gibt auch die Gelierungsreaktion von Bunalösungen mit Triphenylmethantriisocyanat.

Eine exaktere Beschreibung eines Hochpolymeren als durch das Durchschnittsmolekulargewicht stellt die Ermittlung der Verteilung der Polymerhomologen durch fraktionierte Fällung und deren Charakterisierung durch Molekulargewichtsbestimmung dar.

Die oxydative Spaltung des Butadien-Styrol-Mischpolymerisates mit Permanganat erlaubt die Feststellung der Anteile an 1,2- und 1,4-Butadien-Polymerisat im Polymeren; bis zu einem gewissen Grad parallel gehende Ergebnisse liefert oxydimetrische Titration mit Benzopersäure.

O. Bächle (Leverkusen)

Brazier, S. A., **Synthetischer Kautschuk-Überblick über Fabrikationserfahrungen.** (India Rubber J. **114**, 47, 78, 111, 151 und 252, 1948).

Der Verfasser gibt einen Überblick über die Geschichte des synth. Kautschuks und beschreibt dann eingehend die Verarbeitung, die Eigenschaften und die spezielle Eignung der Butadien-Styrol-Mischpolymerisate deutscher und amerikanischer Herkunft; weiter werden die amerikanischen Polymerisate Butyl-Rubber und Neopren behandelt. Neben technischen Gesichtspunkten finden auch die Fragen der Wirtschaftlichkit und die Aussichten des synth. Kautschuks in USA, Großbritannien und Deutschland Erwähnung.

O. Bächle (Leverkusen)

h) Leim, Gelatine, Stärke

Potter, A. L. und W. Z. Hassid, **Endgruppenbestimmung von Ammylose und Amylopektin durch Oxydation mit Perjodat. (Starch I. Endgroup Determination of Amylose and Amylopektin by Perjodate Oxidation.)** (J. Amer. chem. Soc. **70**, 3488, 1948).

Durch die Oxydation mit Natriumperjodat zu Ameisensäure werden die Endgruppen bestimmt. Um die Gefahr einer Überoxydation zu vermeiden, wird bei 2° gearbeitet, jedoch dauert es hierbei bis zu 24 Stunden. Gegenüber den üblichen Methoden wird bei diesem Verfahren die Substanz direkt oxydiert ohne vorher methyliert zu werden, sodaß die Gefahr eines vorzeitigen Abbaus der Stärkemolekel während der Methylierung vermieden wird. Es ergab sich, daß bei Amylopektinen aus 6 verschiedenen Pflanzen auf eine Endgruppe 22—27 Glukosemolekeln entfallen; die Kettenlänge der entsprechenden Amylosen betrug 420—980 Glukosereste.

Orthmann (Berlin-Dahlem)

Barham, H. N. und Tom R. Thomson, **Die Chlorierung von Stärke in wasserfreiem Chlor bei 70°. Die Mono- Di- und Trichloride der Stärke.** (J. Amer. chem. Soc. **70**, 3321, 1948).

Zu der im Autoklaven bei 70° vorgenommenen Chlorierung wird die 10-fache Menge Chlors verwandt, die zur Herstellung einer dichlorierten Stärke notwendig wäre. Mit weniger Chlor tritt einerseits eine Carburierung auf, andererseits werden alle Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt. Die diesen Effekt hervorrufende, bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoffsäure wird durch den großen Chlorüberschuß inaktiviert. Die Chlorie-

rung dauert bis zu 90 Stunden und läßt sich klar in eine Anlaufperiode von 7 Stunden und eine Hauptperiode unterteilen, was sich auch am Farbwechsel des Reaktionsproduktes erkennen läßt.

Bei dieser Reaktion entsteht bevorzugt das Dichlorid. Eine Trichlorierung gelingt nur durch eine lange Versuchsdauer und ergibt sehr schlechte Ausbeuten. Ebenso ist das Monochlorid nur schwierig zu erhalten. Eine Strukturformel für die erhaltenen Substanzen wurde nicht aufgestellt, da noch keine kristallisierbaren Derivate erhalten werden konnten, jedoch lassen die vorläufigen Ergebnisse den Schluß zu, daß die Ringstruktur erhalten geblieben ist. Orthmann (Berlin-Dahlem)

m) Nahrungsmittelchemie

Kiermeier, Fr.-München, **Chemische Mittel gegen Lebensmittelveränderungen.** (Angew. Chem. 61, 1949).

Bedingt durch das ungenügende Angebot an Dosen, Weckgläsern usw. für die Konservierung ist in den letzten Jahren eine ungewöhnlich große Nachfrage nach chemischen Konservierungsmitteln aufgetreten, die die Industrie scheinbar befriedigte. Bei näherem Zusehen handelt es sich in den meisten Fällen um eine unzulängliche Anwendung alter Rezepte und Erkenntnisse. Demgegenüber gibt die Entwicklung der Konservierungsmittel in Amerika auf Grund planmäßiger Forschung Veranlassung, das seither teilweise berechtigte Vorurteil gegen chemische Konservierungsmittel einer Prüfung zu unterziehen.

Der stärkste Einfluß auf die Lebensmittel bei der Lagerung wird durch den Luftsauerstoff ausgeübt.

Man ist daher schon seit langem auf der Suche nach „Anti-Oxydantien" gegen die oxydative Veränderung von fett- und lipoidhaltigen Lebensmitteln. Diese Anti-Oxydantien sollen in ihrer Wirkung bereits in der Induktionsperiode einsetzen, d. h. in der Zeit, in der bei Fetten die ersten Spuren der Ranzigkeit aufzutreten pflegen. Da die bei der Fettzersetzung auftretenden Aldehyde und Fettsäuren bereits in Mengen von 1/1000 bis 1/100% wahrnehmbar sind, kommt es darauf an, die Induktionsperiode wesentlich zu verlängern. Trotz der Vielzahl der vorgeschlagenen Stoffe genügen nur wenige den strengen Forderungen an ein Antioxydans; Erwähnung verdienen die seit über 10 Jahren in Amerika aus Hafermehl hergestellten Präparate „Avenex" und „Avenol". Als besonders aussichtsreich erscheinen Stoffe, die 2 Hydroxylgruppen in ortho- oder para-Stellung am Benzolring haben, während meta-Stellung nur geringen Einfluß hat. Propylgallat soll bereits in USA die gesetzliche Anerkennung gefunden haben.

Durch zu starke Ausrichtung der Forschung auf den praktischen Zweck hat die allgemeine Auswertbarkeit der Ergebnisse stark gelitten. Die Anwendungsmöglichkeit ist teilweise für den Einzelfall stark begrenzt, dazu kommt die häufige Fragwürdigkeit der Untersuchungsmethode, die im Kurzzeit-Versuch unter zusätzlicher Komplikation des Ablaufes das Ergebnis weitgehend in Frage stellt. Auch die Natur der Ausgangsstoffe dürfte zu wenig berücksichtigt worden sein, wobei die Mit- und Gegenläufigkeit der verschiedensten Reaktionen noch in Rechnung zu ziehen ist. Bei diesem Stand der augenblicklichen Forschung ist auch in Deutschland noch die Möglichkeit erfolgversprechender Mitarbeit gegeben.

Geringer ist die Zahl der Antioxydantien für pflanzliche Gewebe, bekannt sind seit langem schweflige Säure und Sulfite, erwähnt werden Thioharnstoffe, Thiosulfat, Mischungen von Hypochlorit-Zitronensäure und Ascorbinsäure-Zitronensäure. Zum Schutz der l-Ascorbinsäure, Fette, Biere usw. wird d-Iso-Ascorbinsäure empfohlen.

Für sonstige chemische Veränderungen sind Maßnahmen kaum nennenswert. Auch die Neutralisationsmittel sind nur in beschränktem Umfange zugelassen, sie erstrecken sich in USA auf Milchprodukte.

Als Mittel gegen physikalische Veränderungen werden Stabilisatoren für Emulsionen und Suspensionen genannt; für die Erhaltung von Emulsionen kann in ausreichender Menge vorläufig nur auf veresterte Zellulosen wie Tylose verwiesen werden. Bei den Suspensionen sind neben den natürlichen Dickungsmitteln wie Pektinstoffen ebenfalls die veresterten Zellulosen zu erwähnen, die besonders in USA für diese Zwecke in starker Entwicklung begriffen sind.

Gegen das Weichwerden von Früchten werden Kalziumsalze empfohlen, gegen das Hartwerden von Wurstdärmen promelin- oder papainhaltige Lösungsmittel.

Zur Erhaltung des Wassergehaltes sind geeignete Verpackungen gegeben, bei erhöhten Anforderungen lassen sich Tauchverfahren mit Kalt-Wachs-Emulsionen für Früchte, Gemüse, Brot usw. durchführen.

Gerade für die biologischen Veränderungen erscheinen die physikalischen Maßnahmen wie Trocknen, Gefrieren, Kühlen, Sterilisieren am geeignetsten, aber die neueren Entwicklungen räumen auch den chemischen Mitteln zunehmenden Einfluß ein. Dahin gehören vor allem Fettsäuren und ihre Salze, chlorierte und phenylierte Phenole, vierfach substituierte Ammonium-Verbindungen, die den Nahrungsmitteln im frühen Entwicklungsstadium der Mikroorganismen in der sogenannten Zauderperiode, beigegeben werden.

Besondere Aufmerksamkeit wird den antibiotischen Substanzen zugewendet wie Penicillin, Gramicidin, Pyocyan, Tyrocidin, die selbst Inhaltsstoffe von Mikroorganismen sind. Es besteht aber die Möglichkeit, daß diese und andere antibiotischen Substanzen in einem Lebensmittel durch gegenwirkende Stoffe inaktiviert werden können, wie Salizylsäure durch Pantothensäure. Zum Schutz gegen biologische Veränderungen sind auch konservierende Überzüge bekannt. Bei Tauchverfahren ist besonders darauf zu achten, ob das betreffende Lebensmittel Volumenveränderung durch Quellung oder Schrumpfen unterworfen ist, weil dann an der Oberfläche Risse auftreten, die den Mikroorganismen Zutritt gestatten.

Kleinsteuber (Heilbronn)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Anfang nächsten Jahres werden erscheinen

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Doz. Dr. Heinrich Thiele (Kiel), etwa 220 S. mit 112 Abb., ca. DM 16,—

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. In diesem umfassenden, mit zahlreichen Abbildungen und vielen Versuchen ausgestatteten Praktikum beginnt jeder Abschnitt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und soweit möglich mit einem theoretischen Überblick.

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal), etwa 180 Seiten mit 112 Abb., ca. DM 18,—

Hauptkapitel des Buches: Kunstfasern aus Zellulose – Fasern aus Eiweiß – Fasern aus Kunstharzen – Nachlese – Wissenschaftlicher Fortschritt – Prüfverfahren – Verwendung der Kunstfasern – Wirtschaftliches – Zusammenstellung der Eigenschaften – Vorschriftensammlung.

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut), etwa 240 Seiten mit 77 Abb., ca. DM 36,—

Nach einführenden grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Messung halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden und Anwendungen, wobei Teil II eine lokere Unterteilung in mit dem Glas zusammenhängende chemische und physikalisch-meßtechnische Probleme erkennen läßt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. Günther Schiemann (Offenbach/Main), etwa 160 S. mit 5 Abb., ca. DM 18,—

Hauptabschnitte des Buches: I. Technisches Interesse an organischen Fluorverbindungen – Aliphatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung aliphatischer Fluorverbindungen (Farbstoffe mit aromatisch gebundener CF_3-Gruppe) – Aromatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung (Farbstoffe mit aromatisch gebundenem Fluor) – II. Chemie der organischen Fluorverbindungen: Darstellungsverfahren mit rein laboratoriumsmäßiger Bedeutung – III. Patente über organische Fluorverbindungen, Literaturzitate, Tabellen, Schrifttum, Register.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN

Soeben erschienen

Grundriß der Kolloidkunde

Von **Dr. Erich Manegold**

a. o. Professor und ehemals Leiter des Instituts für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden und des Instituts für allgemeine und angewandte Kolloidkunde Dresden

XI/84 Seiten mit 45 Abbildungen / Preis brosch. DM 5,50

Die Kolloidkunde, eines der umfangreichsten, reizvollsten Gebiete der Naturwissenschaften, beschäftigt sich mit den Übergangsgebilden zwischen Kleinmolekülen einerseits und den mikro- und makroskopischen Körpern andererseits.

Typische Beispiele der angewandten Kolloidkunde sind auf anorganischem Gebiet die Glasindustrie, die Keramik die Baustoff- und Bodenkunde, auf dem organischen Gebiet das Streben, die Biokolloide zu synthetisieren oder sie durch neue kolloide Kunststoffe mit besonders hochgezüchteten Eigenschaften zu ersetzen.

Im vorliegenden Grundriß wird in gedrängter disziplinierter Form eine umfassende und klare Kennzeichnung des gesamten Interessen- und Anwendungsgebietes der Kolloidkunde gegeben und damit auch insbesondere der Hochschulunterricht für Lehrer und Hörer erleichtert.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF · DRESDEN UND LEIPZIG

Filed in Stacks

SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

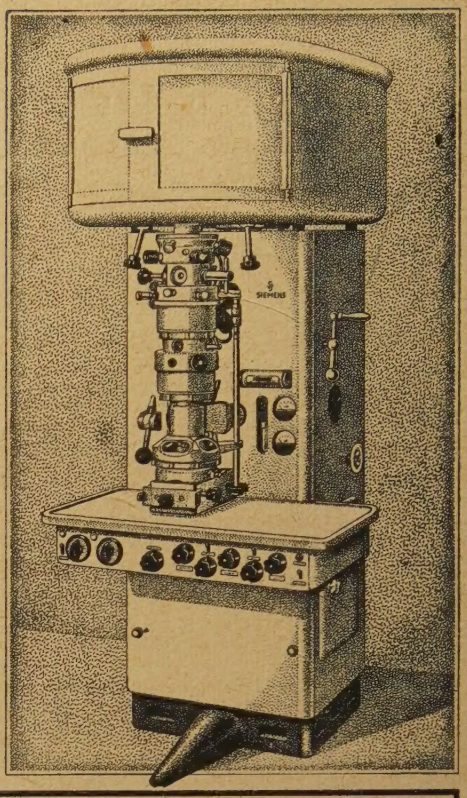
nach E. Ruska und B. v. Borries

Typ ÜM 100

geeignet für die Aufnahme von Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildern sowie von Beugungsdiagrammen mittels Durchstrahlung und Reflexion. Strahlspannung in vier Stufen einstellbar, zwischen 100 und 50 kV. Elektronenoptischer Abbildungsmaßstab in fünf Stufen einstellbar, zwischen 1000 : 1 und 60000 : 1. Beste Auflösung bei geeigneten Objekten 1,5 bis 1,8 mμ (15 bis 20 AE). Objektwechsel durch Schleuse in 1 min; Aufnahmekammer für 12 Plattenkassetten 6½ x 9 cm².

In ähnlicher Ausführung Typ ÜM 60, Strahlspannung 60 ... 40 kV

SIEMENS & HALSKE AG
WERNERWERK
MESSTECHNIK
BERLIN-SIEMENSSTADT · KARLSRUHE



Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen

Von Dr. R. Lüde - Mannheim

2., verbesserte Auflage, XI/235 Seiten mit 62 Abbildungen 1949 brosch. DM 14,–, geb. DM 15,–

Technische Fortschrittsberichte Band 47

Aus dem Inhalt: I. Allgemeines — II. Pflanzliche Fette und Öle — III. Ölmühlenschädlinge und ihre Bekämpfung — IV. Ausgewählte Beispiele aus der Saatenverarbeitung — V. Die Betriebskontrolle — VI. Tierische Fette und Öle — VII. Tierkörperverwertung — VIII. Spülwasserfette — IX. Fettlösliche Vitamine — X. Synthetische Fettbildung — XI. Werkstoffe und Korrosionsschutz — XII. Schlußbetrachtung — XIII. Kennzahlen wichtiger Rohstoffe und deren Erzeugnisse

Chemische Unterrichtsversuche

Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten

Von Prof. Dr. H. Rheinboldt – Sao Paulo

2., verbesserte Auflage mit XVIII/352 Seiten mit 122 Abbildungen 1949 geb. DM 13,–
neu herausgegeben von Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont – Bonn

Aus dem Inhalt: Allgemeines — I. Grundstoff — II. Hydride — III. Halide — IV. Oxyde — V. Hydroxyde — VI. Oxosäuren und Oxosalze — VII. Peroxyde, Peroxosäuren und Peroxosalze — VIII. Sulfide — IX. Nitride — X. Carbide — Autorenregister — Sachregister

Theodor Steinkopff Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstr. 2